

1/7/1  
 DIALOG(R) File 352: Derwent WPI  
 (c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012244104

WPI Acc No: 1999-050211/199905

Production of toner for developing electrostatic charge image -  
 comprising mixing resin grain dispersion formed by dispersing resin  
 grains with colouring agent dispersion, and heating and fusing grains

Patent Assignee: FUJI XEROX CO LTD (XERF )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10301332	A	19981113	JP 97112293	A	19970430	199905 B

Priority Applications (No Type Date): JP 97112293 A 19970430

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 10301332	A	23	G03G-009/087	

Abstract (Basic): JP 10301332 A

The production of toner comprises: (a) mixing a resin grain dispersion formed by dispersing resin grains with a colouring agent dispersion formed by dispersing a colouring agent, and a parting cpd. formed by dispersing a parting cpd.; coagulating the resin grains, the colouring agent, and the parting cpd. to form the coagulated grains, preparing a coagulated grain dispersion; (b) heating and fusing the coagulated grains to form toner grains. The parting cpd. contains at least one kind of an ester consisting of at least one of a 12-30C higher alcohol, and a 12-30C higher fatty acid; and contains at least two kinds of resin grains having different molecular wt. Also claimed is that toner is produced by the method described above. Also claimed is that an electrostatic charge image developer contains a carrier and toner. The toner consists of the toner for developing the electrostatic charge image described above. Also claimed is that image formation comprises: (a) forming an electrostatic latent image on an electrostatic latent image support; (b) developing the electrostatic latent image by a developer layer on a developer support to form a toner image; (c) transferring the toner image to a transfer body; (d) removing the residual toner on the electrostatic latent image support for cleaning. The developer layer contains the toner described above.

USE - The method efficiently produces the toner for developing the electrostatic charge image in forming the image by electrophotograph.

ADVANTAGE - The toner and the electrostatic charge image developer have superior charge, development, transfer, fixing, and power properties, cleaning. Partic., the image has superior smoothness, transparency, colour mixture, and colouring.

Dwg. 0/0

Derwent Class: A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/087

International Patent Class (Additional): G03G-009/08; G03G-009/113; G03G-015/08

1/7/2

DIALOG(R) File 352: Derwent WPI

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011738512

WPI Acc No: 1998-155422/199814

Electrostatic image development toner manufacture - involves heating floc dispersion liquid to integrate adhesion grains formed by adding fine resin particles into floc dispersion liquid

Patent Assignee: FUJI XEROX CO LTD (XERF )

Inventor: KADOKURA Y; MATSUMURA Y; SATO S; SERIZAWA M; SUWABE M

Number of Countries: 002 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10026842	A	19980127	JP 96182022	A	19960711	199814 B
US 5849456	A	19981215	US 97889141	A	19970707	199906

Priority Applications (No Type Date): JP 96182022 A 19960711

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 10026842	A	14	G03G-009/087	
US 5849456	A		G03G-009/087	

Abstract (Basic): JP 10026842 A

The method involves forming a floc dispersion liquid by dispersing minimum resin grain into liquid. Fine particles of resin are added to the floc dispersion liquid so that the fine particles adhere to the floc and forms an adhesion grain in the floc dispersion liquid. Then, floc dispersion liquid is heated so as to integrate the adhesion grains

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-301332

(43) 公開日 平成10年(1998)11月13日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I		
G 0 3 G	9/087	G 0 3 G	9/08	3 8 1
	9/08		15/08	5 0 7 L
	9/113		9/08	3 2 1
15/08	5 0 7			3 6 5
			9/10	3 5 1
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 23 頁)				

(21) 出願番号	特願平9-112293	(71) 出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂二丁目17番22号
(22) 出願日	平成9年(1997)4月30日	(72) 発明者	芹澤 学 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	松村 保雄 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	諏訪部 正明 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 中島 淳 (外4名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナーの製造方法、静電荷像現像用トナー、静電荷像現像剤及び画像形成方法

## (57) 【要約】

【課題】 定着性、発色性、透明性、混色性等に優れる静電荷像現像用トナーの製造方法の提供。

【解決手段】 樹脂粒子を分散させる樹脂粒子分散液と、着色剤を分散させる着色剤分散液と、離型剤を分散させる離型剤分散液とを混合し、該樹脂粒子と該着色剤と該離型剤とを凝集させて凝集粒子を形成し凝集粒子分散液を調製する工程、及び、前記凝集粒子を加熱し融合してトナー粒子を形成する工程を含む静電荷像現像用トナーの製造方法において、該離型剤が、炭素数が12～30の高級アルコール及び炭素数12～30の高級脂肪酸の少なくとも一方からなるエステルを少なくとも1種含み、かつ、該樹脂粒子が、分子量が異なる少なくとも2種の樹脂粒子を含むことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂粒子を分散させてなる樹脂粒子分散液と、着色剤を分散させてなる着色剤分散液と、離型剤を分散させてなる離型剤分散液とを混合し、該樹脂粒子と該着色剤と該離型剤とを凝集させて凝集粒子を形成し凝集粒子分散液を調製する工程、及び、前記凝集粒子を加熱し融合してトナー粒子を形成する工程を含む静電荷像現像用トナーの製造方法において、該離型剤が、炭素数が12～30の高級アルコール及び炭素数12～30の高級脂肪酸の少なくとも一方からなるエステルを少なくとも1種含み、かつ、該樹脂粒子が、分子量が異なる少なくとも2種の樹脂粒子を含むことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項2】 離型剤が、多価アルコールの単量体及び多量体のいずれかのエステルである請求項1に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項3】 離型剤のHLBが、7以下である請求項1又は2に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項4】 トナー粒子を形成する工程において、融合したトナー粒子を1～50℃/分で冷却する請求項1から3のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項5】 樹脂粒子の平均粒径が大きくとも1μmである請求項1から4のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項6】 樹脂粒子の少なくとも1種が、重量平均分子量(Mw)が100,000～1,500,000である樹脂を含んでなる請求項1から5のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項7】 凝集粒子分散液を調製する工程の後、該凝集粒子分散液中に、微粒子を分散させてなる微粒子分散液を添加混合して前記凝集粒子に前記微粒子を付着させて付着粒子を形成する工程を更に含む請求項1から6のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項8】 微粒子の平均粒径が大きくとも1μmである請求項7に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項9】 トナー粒子に含まれる樹脂の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)で表される分子量分布が、 $4 < Mw/Mn < 30$ である請求項1から8のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項10】 トナー粒子に含まれる離型剤の含有量が、0.5～50重量%である請求項1から9のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項11】 請求項1から10のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法により製造されることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項12】 キャリアとトナーとを含有する静電荷

像現像剤において、前記トナーが請求項11に記載の静電荷像現像用トナーであることを特徴とする静電荷像現像剤。

【請求項13】 キャリアが、樹脂被覆層を有してなる請求項12に記載の静電荷像現像剤。

【請求項14】 静電潜像担持体上に静電潜像を形成する工程、現像剤担持体上の現像剤層により前記静電潜像を現像してトナー画像を形成する工程、前記トナー画像を転写体上に転写する転写工程、及び静電潜像担持体上に残留する静電荷像現像用トナーを除去するクリーニング工程を含む画像形成方法において、該現像剤層が、請求項11に記載の静電荷像現像用トナーを含有することを特徴とする画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、画像の平滑性、透明性、混色性等に優れ、電子写真法等による画像形成の際に好適に用いられる静電荷像現像用トナーを効率的に製造する方法、該方法により製造される静電荷像現像用トナー、並びに、該静電荷像現像用トナーを用いた静電荷像現像剤及び画像形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子写真法等のように、静電荷像を経て画像情報を可視化する方法は、現在各種の分野で広く利用されている。前記電子写真法においては、帯電工程、露光工程を経て感光体上に静電荷像を形成し、トナー粒子を含有する現像剤を用いて前記静電荷像を現像し、転写工程、定着工程を経て前記静電荷像が可視化される。

【0003】ところで、前記現像剤には、トナー粒子及びキャリア粒子を含有してなる二成分系現像剤と、磁性トナー粒子又は非磁性トナー粒子を含有してなる一成分系現像剤とが知られている。前記現像剤におけるトナー粒子は、通常、混練粉砕法により製造される。この混練粉砕法は、熱可塑性樹脂等を顔料、帯電制御剤、ワックスなどの離型剤等と共に熔融混練し、冷却後にこの熔融混練物を微粉砕し、これを分級して所望のトナー粒子を製造する方法である。なお、前記混練粉砕法により製造されたトナー粒子には、流動性やクリーニング性等を改善する目的で、さらに必要に応じてその表面にさらに無機及び/又は有機の微粒子が添加されたりする。

【0004】前記混練粉砕法により製造されるトナー粒子の場合、通常、その形状は不定型であり、その表面組成は均一でない。使用材料の粉砕性や粉砕工程の条件により、トナー粒子の形状や表面組成は微妙に変化するものの、意図的にこれらを所望の程度に制御することは困難である。また、特に粉砕性の高い材料を用いて前記混練粉砕法により製造されたトナー粒子の場合、現像機内での種々の剪断力等の機械力等により、さらに微粉化されたり、その形状が変化したりすることがしばしば起

こる。その結果、前記二成分系現像剤においては、微粉化されたトナー粒子がキャリア表面へ固着して前記現像剤の帯電劣化が加速されたり、前記1成分系現像剤においては、粒度分布が拡大し、微粉化されたトナー粒子が飛散したり、トナー形状の変化に伴い現像性が低下し、画質の劣化が生じたりするという問題が生ずる。

【0005】トナー粒子の形状が不定型である場合、流動性助剤を添加しても流動性が十分でなく、使用中に剪断力等の機械力により、前記流動性助剤の微粒子がトナー粒子における凹部へ移動してその内部への埋没し、経時的に流動性が低下したり、現像性、転写性、クリーニング性等が悪化したりするという問題がある。また、このようなトナーをクリーニング処理により回収して再び現像機に戻して再利用すると、画質の劣化が生じ易いという問題がある。これらの問題を防ぐため、さらに流動性助剤の量を増加することも考えられるが、この場合、感光体上への黒点の発生や流動性助剤の粒子飛散を招くという問題が生ずる。

【0006】一方、ワックスなどの離型剤を内添してなるトナーの場合、熱可塑性樹脂との組み合わせによって、トナー粒子の表面に前記離型剤が露出することがある。特に高分子量成分により弾性が付与されたやや粉砕されにくい樹脂と、ポリエチレンのような脆いワックスとを組み合わせるトナーの場合、トナー粒子の表面にポリエチレンの露出が多く見られる。このようなトナーは、定着時の離型性や感光体上からの未転写トナーのクリーニングには有利であるものの、トナー粒子の表面のポリエチレンが、現像機内での剪断力等の機械力により、トナー粒子から脱離し容易に現像ロールや感光体やキャリア等に移行するため、これらの汚染が生じ易くなり、現像剤としての信頼性が低下するという問題がある。

【0007】このような事情の下、近年、粒子の形状及び表面組成を制御したトナーを製造する手段として、例えば特開平8-44111号公報や特開平8-286416号公報において、懸濁重合法が提案されている。前記懸濁重合法は、重合性モノマーを着色剤や離型剤等と共に水系媒体中に分散し懸濁させた後、重合させることによりトナー粒子を得る方法である。この懸濁重合法によると、例えば、離型剤であるワックスをバインダー樹脂で被覆した多層構造のトナー粒子を得ることができる。

【0008】しかし、この懸濁重合法の場合、懸濁状態において粒子を適当な大きさに調整する必要がある。このためには、分散液を強度かつ高速に攪拌する必要があるが、一般的に前記重合性モノマーと前記ワックス等とは、粘度差が大きく、かつ相溶性に乏しく、これらを均一に分散させることは極めて困難であるため、該ワックスが遊離し、ワックス含量が著しく少ない、あるいはワックスが全く含まれていないトナー粒子が多量に発生し

てしまう。その結果、トナー粒子間の組成偏在が大きくなり、トナーに要求される、定着性、帯電性等の各種特性を十分に満足することができないという問題がある。現在のところ、懸濁重合法において、前記ワックス等の離型剤の遊離を効果的に抑制する技術は確立されていない。

【0009】近年、高画質化への要求が高まり、特にカラー画像形成では、高精細な画像を実現するため、トナーの小径化かつ粒径均一化の傾向が顕著である。このためには、分散液を更に強度かつ高速に攪拌を行わなければならない。しかし、この場合、前記トナー粒子間の組成偏在が更に助長されるだけではなく、トナーの粒度分布までもが拡大してしまい、トナーの粒径均一化が困難となるという問題がある。粒度分布が広いトナーを用いて画像形成を行うと、該粒度分布における微粉側のトナーにより、現像ロール、帯電ロール、帯電ブレード、感光体、キャリア等の汚染やトナー飛散の問題が著しくなり、高画質と高信頼性とを同時に実現することが困難にある。また、かかる粒度分布の広いトナーは、クリーニング機能やトナーリサイクル機能等を有するシステムにおいても信頼性に劣るという問題がある。高画質と高信頼性とを同時に実現するためには、トナーの粒度分布をシャープ化し、小径化かつ粒径均一化することが必要になる。

【0010】また、前記高画質化への要求を満足するには、トナーの定着性が重要な要素となる。十分なトナーの定着性を得るためには、定着温度領域を拡大させることが必要であるが、従来においては、分子量が異なる複数の樹脂やゲル成分を結着樹脂に用いることにより、高温側のオフセットを防止することが一般的に行われており、トナーにおける重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)で表される分子量分布が、通常40以上であることが必要とされていた。しかし、特にカラー画像においては、分子量が異なる複数の樹脂やゲル成分によって、定着画像の混色性、画像表面の平滑性、更には画像の透明性等が損なわれ、著しく劣った画質になり、特にフィルム上へ画像を定着した場合、この影響は極めて大きいものとなる。逆に、樹脂を1種にし分子量を一定にし、あるいはゲル成分を含有しない樹脂を用いると、前記定着画像の混色性、画像表面の平滑性、画像の透明性等は問題ないものの、特に離型剤を大量に添加した場合には、トナーの粘性が低下してしまい、高温側のオフセットはより発生し易くなる。

【0011】特にカラー画像形成においては、トナーを紙面乃至フィルム上に定着する場合、トナー定着画像の平滑性を向上させて画像の発色性及び透明性を確保する必要がある。このため、従来においては、シリコンオイル等の離型性の高いオイルを定着ロールに供給することにより、該定着ロールに、トナーに対する離型性、平滑性を持たせることが一般的に行われていた。しかしな

がら、この場合、定着時にオイルが紙面乃至フィルムへ移行し、画像のベタつき感が生じてしまう等の問題があった。また、紙面の場合、前記オイルにより該紙面の表面エネルギーが低下するため、定着画像が形成された紙面へのペン等による書き込みが困難になる等の問題があった。更に、フィルムの場合、該フィルムに残留する前記オイルにより、定着画像の透明性が悪化してしまう等の問題があった。

#### 【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記混練粉碎法及び懸濁重合法における問題等の従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、

1 帯電性、現像性、転写性、定着性、クリーニング性等の諸特性、特に画像における平滑性、透明性、混色性、発色性に優れた静電荷像現像用トナー及び該静電荷像現像用トナーを用いた静電荷像現像剤を提供することを目的とする。

2 遊離する離型剤量が少なく、トナー表面における離型剤量が少なく、定着性、現像性、帯電性、粉体特性に優れた信頼性の高い静電荷像現像用トナー及び該静電荷像現像用トナーを用いた静電荷像現像剤を提供することを目的とする。

3 転写効率が高く、トナー消費量が少なく、しかも寿命の長い二成分系の静電荷像現像剤に好適な静電荷像現像用トナーを提供することを目的とする。

4 遊離する離型剤の量を著しく低く抑えた状態で前記諸特性に優れた静電荷像現像用トナーを容易にかつ簡便に製造し得る静電荷像現像用トナーの製造方法を提供することを目的とする。

5 高画質で信頼性の高いフルカラー画像を容易にかつ簡便に形成することのできる画像形成方法を提供することを目的とする。

6 クリーニング機構を有しない、いわゆるクリーナーレスシステムにおいて高画質を得ることができ画像形成方法を提供することを目的とする。

7 クリーナーから回収されたトナーを再使用する、いわゆるトナーリサイクルシステムにおいても適性が高く、高画質を得ることができ画像形成方法を提供することを目的とする。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段は以下の通りである。即ち、

<1> 樹脂粒子を分散させてなる樹脂粒子分散液と、着色剤を分散させてなる着色剤分散液と、離型剤を分散させてなる離型剤分散液とを混合し、該樹脂粒子と該着色剤と該離型剤とを凝集させて凝集粒子を形成し凝集粒子分散液を調製する工程、及び、前記凝集粒子を加熱し融合してトナー粒子を形成する工程を含む静電荷像現像用トナーの製造方法において、該離型剤が、炭素数が1

2~30の高級アルコール及び炭素数12~30の高級脂肪酸の少なくとも一方からなるエステルを少なくとも1種含み、かつ、該樹脂粒子が、分子量が異なる少なくとも2種の樹脂粒子を含むことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法である。

【0014】<2> 離型剤が、多価アルコールの単量体及び多量体のいずれかのエステルである前記<1>に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法である。

<3> 離型剤のHLBが、7以下である前記<1>又は<2>に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法である。

<4> トナー粒子を形成する工程において、融合したトナー粒子を1~50℃/分で冷却する前記<1>から<3>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法である。

<5> 樹脂粒子の平均粒径が大きくとも1μmである前記<1>から<4>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法である。

<6> 樹脂粒子の少なくとも1種が、重量平均分子量(Mw)が100,000~1,500,000である樹脂を含んでなる前記<1>から<5>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法である。

<7> 凝集粒子分散液を調製する工程の後、該凝集粒子分散液中に、微粒子を分散させてなる微粒子分散液を添加混合して前記凝集粒子に前記微粒子を付着させて付着粒子を形成する工程を更に含む前記<1>から<6>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法である。

<8> 微粒子の平均粒径が大きくとも1μmである前記<7>に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法である。

<9> トナー粒子に含まれる樹脂の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)で表される分子量分布が、 $4 < Mw/Mn < 30$ である前記<1>から<8>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法である。

<10> トナー粒子に含まれる離型剤の含有量が、0.5~50重量%である前記<1>から<9>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法である。

【0015】<11> 前記<1>から<10>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法により製造されることを特徴とする静電荷像現像用トナーである。

【0016】<12> キャリアとトナーとを含有する静電荷像現像剤において、前記トナーが前記<11>に記載の静電荷像現像用トナーであることを特徴とする静電荷像現像剤である。

<13> キャリアが、樹脂被覆層を有してなる前記<12>に記載の静電荷像現像剤である。

【0017】<14> 静電潜像担持体上に静電潜像を形成する工程、現像剤担持体上の現像剤層により前記静電潜像を現像してトナー画像を形成する工程、前記トナー画像を転写体上に転写する転写工程、及び静電潜像担持体上に残留する静電荷像現像用トナーを除去するクリーニング工程を含む画像形成方法において、該現像剤層が、前記<11>に記載の静電荷像現像用トナーを含有することを特徴とする画像形成方法である。

【0018】

【発明の実施の形態】

ー静電荷像現像用トナーの製造方法ー

本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法は、樹脂粒子を分散させてなる樹脂粒子分散液と、着色剤を分散させてなる着色剤分散液と、離型剤を分散させてなる離型剤分散液とを混合し、該樹脂粒子と該着色剤と該離型剤とを凝集させて凝集粒子を形成し凝集粒子分散液を調製する工程（以下「凝集工程」と称することがある）、及び、前記凝集粒子を加熱し融合してトナー粒子を形成する工程（以下「融合工程」と称することがある）を含む。本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法は、更に、必要に応じて適宜その他の工程を含むことができ、例えば、前記凝集工程の後であって前記融合工程の前に、前記凝集粒子分散液中に、微粒子を分散させてなる微粒子分散液を添加混合して前記凝集粒子に前記微粒子を付着させて付着粒子を形成する工程（以下「付着工程」と称することがある）を好適に含むことができる。

【0019】前記凝集工程においては、互いに混合された前記樹脂粒子分散液、前記着色剤分散液及び前記離型剤分散液中に分散する樹脂粒子、着色剤及び離型剤が凝集して凝集粒子が形成される。前記凝集粒子は、ヘテロ凝集等により形成され、例えば、添加される分散液と添加する分散液とに含まれるイオン性界面活性剤の極性・量のバランスを予めズラしておき、前記バランスのズレを補填するような極性・量のイオン性界面活性剤を添加することにより形成される。前記融合工程においては、前記凝集粒子中の樹脂が熔融し、前記樹脂粒子、着色剤及び離型剤が融合し、静電荷像現像用トナー粒子が形成される。

【0020】前記付着工程においては、前記凝集粒子を母粒子として、その表面に、前記凝集粒子が分散する凝集粒子分散液中に添加混合した微粒子分散液中の微粒子が均一に付着し、付着粒子が形成される。前記付着粒子は、ヘテロ凝集等により形成され、例えば、添加される分散液と添加する分散液とに含まれるイオン性界面活性剤の極性・量のバランスを予めズラしておき、前記バランスのズレを補填するような極性・量のイオン性界面活性剤を添加することにより形成される。前記付着工程が行われる場合、前記融合工程においては、前記付着粒子中の樹脂が熔融し、融合し、静電荷像現像用トナー粒子が形成される。

【0021】（凝集工程）凝集工程は、前記樹脂粒子分散液と、前記着色剤分散液と、前記離型剤分散液とを混合してなる分散液中で樹脂粒子、着色剤及び離型剤を凝集させて凝集粒子を形成し凝集粒子分散液を調製する工程である。

【0022】前記樹脂粒子分散液は、少なくとも樹脂粒子を分散させてなる。本発明においては、前記樹脂粒子は、分子量が異なる少なくとも2種の樹脂粒子を含む。前記樹脂粒子が、分子量が異なる少なくとも2種の樹脂粒子を含まない場合には、離型剤との相溶により、高温定着時におけるトナーの粘度が低下し、オフセットの発生を防止することができない。高温定着時におけるオフセット発生を防止するためには、より分子量の大きな樹脂粒子を1種単独で用いることもできるが、この場合には低温定着が困難になり、大きな熱量を出力できる大型の定着機が必要になる等の問題があり好ましくない。

【0023】本発明においては、前記分子量が異なる少なくとも2種の樹脂粒子の内、最も分子量が大きい樹脂粒子の重量平均分子量（Mw）としては、100,000～1,500,000が好ましく、100,000～1,200,000がより好ましく、150,000～1,000,000が特に好ましい。また、本発明においては、前記最も分子量が大きい樹脂粒子の重量平均分子量（Mw）として、前記数値範囲のいずれかの下限値若しくは上限値又は後述の実施例における重量平均分子量（Mw）の値を下限とし、前記数値範囲のいずれかの下限値若しくは上限値又は後述の実施例における重量平均分子量（Mw）の値を上限とする数値範囲も好ましい。前記最も分子量が大きい樹脂粒子の重量平均分子量（Mw）が、前記数値範囲内にあると、所望の透明性が得られる点で有利である。一方、最も分子量が大きい樹脂粒子の重量平均分子量（Mw）が、1,500,000を越えると定着画像の平滑性が得られ難くなり、他方、100,000を下回ると高温定着時における粘度低下を抑えることができないため、オフセットが発生し易くなる。

【0024】前記樹脂粒子における樹脂としては、例えば、熱可塑性結着樹脂などが挙げられ、具体的には、スチレン、パラクロースチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン類の単独重合体又は共重合体（スチレン系樹脂）；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のビニル基を有するエステル類の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルニトリル類の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）；ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類の単独重

10

20

30

40

50

合体又は共重合体（ビニル系樹脂）；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）；エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソブレン等のオレフィン類の単独重合体又は共重合体（オレフィン系樹脂）；エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂等の非ビニル縮合系樹脂、及びこれらの非ビニル縮合系樹脂とビニル系モノマーとのグラフト重合体などが挙げられる。これらの樹脂は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0025】これらの樹脂の中でもビニル系樹脂が特に好ましい。ビニル系樹脂の場合、イオン性界面活性剤などを用いて乳化重合やシード重合により樹脂粒子分散液を容易に調製することができる点で有利である。前記ビニル系モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、ケイ皮酸、フマル酸、ビニルスルホン酸、エチレンイミン、ビニルピリジン、ビニルアミンなどのビニル系高分子酸やビニル系高分子塩基の原料となるモノマーが挙げられる。本発明においては、前記樹脂粒子が、前記ビニル系モノマーをモノマー成分として含有するのが好ましい。本発明においては、これらのビニル系モノマーの中でも、ビニル系樹脂の形成反応の容易性等の点でビニル系高分子酸がより好ましく、具体的にはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、ケイ皮酸、フマル酸などのカルボキシル基を解離基として有する解離性ビニル系モノマーが、重合度やガラス転移点の制御の点で特に好ましい。

【0026】なお、前記解離性ビニル系モノマーにおける解離基の濃度は、例えば、高分子ラテックスの化学（高分子刊行会）に記載されているような、トナー粒子等の粒子を表面から溶解して定量する方法などにより決定することができる。なお、前記方法等により、粒子の表面から内部にかけての樹脂の分子量やガラス転移点を決定することもできる。

【0027】前記樹脂粒子の平均粒径としては、通常、大きくとも1 $\mu$ m（1 $\mu$ m以下）であり、0.01～1 $\mu$ mであるのが好ましい。前記平均粒径が1 $\mu$ mを越えると、最終的に得られる静電荷像現像用トナーの粒径分布が広がったり、遊離粒子の発生が生じ、性能や信頼性の低下を招き易い。一方、前記平均粒径が前記範囲内にあると前記欠点がない上、トナー間の偏在が減少し、トナー中の分散が良好となり、性能や信頼性のバラツキが小さくなる点で有利である。なお、前期平均粒径は、例えばコールターカウンターなどを用いて測定することができる。

【0028】前記着色剤分散液は、少なくとも着色剤を分散させてなる。前記着色剤としては、例えば、カーボンブラック、クロムイエロー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、スレンイエロー、キノリンイエロー、パ

ーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、バルカンオレンジ、ウオッチヤングレッド、パーマネントレッド、ブリリアントカーミン3B、ブリリアントカーミン6B、デュボンオイルレッド、ピラズロンレッド、リソールレッド、ロードミンBレーキ、レーキレッドC、ローズベンガル、アニリンブルー、ウルトラマリブルー、カルコオイルブルー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンオキサレートなどの種々の顔料；アクリジン系、キサンテン系、アゾ系、ベンゾキノ系、アジン系、アントラキノ系、ジオキサジン系、チアジン系、アゾメチン系、インジコ系、チオインジコ系、フタロシアニン系、アニリンブラック系、ポリメチン系、トリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、チアジン系、チアゾール系、キサンテン系などの各種染料；などが挙げられる。これらの着色剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0029】前記着色剤の平均粒径としては、通常大きくとも1 $\mu$ m（即ち1 $\mu$ m以下）であるが、大きくとも0.5 $\mu$ m（即ち0.5 $\mu$ m以下）が好ましく、0.01～0.5 $\mu$ mが特に好ましい。前記平均粒径が1 $\mu$ mを越えると、最終的に得られる静電荷像現像用トナーの粒径分布が広がったり、遊離粒子の発生が生じ、性能や信頼性の低下を招き易い。一方、前記平均粒径が前記範囲内にあると前記欠点がない上、トナー間の偏在が減少し、トナー中の分散が良好となり、性能や信頼性のバラツキが小さくなる点で有利である。更に、前記平均粒径が0.5 $\mu$ m以下であると、得られるトナー粒子が、発色性、色再現性、OHP透過性等に優れる点で有利である。なお、前記平均粒径は、例えばマイクロトラックなどを用いて測定することができる。

【0030】前記離型剤分散液は、少なくとも離型剤を分散させてなる。本発明においては、前記離型剤が、炭素数が12～30の高級アルコール及び炭素数12～30の高級脂肪酸の少なくとも一方からなるエステルを少なくとも1種含む。前記のようなエステルは、適度な極性を有し、該エステル以外の例えばポリオレフィン等と比較して前記樹脂粒子の樹脂との相溶性に富むため、該エステルを少なくとも1種含むものを離型剤として用いた場合、凝集工程乃至後述の融合工程において、遊離する離型剤の発生を効果的に抑制することができる。

【0031】トナーに用いる離型剤は、一般には、トナー粒子の結着樹脂との相溶性に乏しい離型剤が好ましい。前記相溶性に富む離型剤を用いると、該離型剤により該樹脂が可塑化し、高温定着時におけるトナーの粘度が低下してしまい、オフセットが生じ易くなるからである。該離型効果は、トナー粒子内に含まれる離型剤の分散単位と相関があり、一般に該分散単位が大きいものほど大きい。本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法の場合、通常の混練工程とは異なり、凝集工程乃至融合工

程によりトナー粒子を得るため、通常の混練工程において離型剤に与える機械的ストレスよりも、該凝集工程乃至融合工程において離型剤に与える機械的ストレスの方が遙に小さくなる。このため、本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法においては、該離型剤と前記樹脂との相溶性に関係なく、トナー粒子内に含まれる離型剤の分散単位を制御することができる。その結果、本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法により得られるトナーにおいて、その中に含まれる離型剤は、前記樹脂粒子の樹脂との相溶性に富むものであっても、十分な離型効果を示す。

【0032】前記離型剤は、炭素数が12～30の高級アルコール及び／又は炭素数12～30の高級脂肪酸からなるエステルを少なくとも1種含むが、仮に酸成分が前記炭素数12～30の高級脂肪酸である場合には、アルコール成分としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル等のモノアルコールの外、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類及びその多量体、グリセリン等のトリオール類及びその多量体、ペンタエリスリトール等の多価アルコール、ソルビタン、コレステロール等が好適である。これらのアルコール成分が多価アルコールである場合の前記高級脂肪酸は、モノ置換体であってもよいし、多価置換体であってもよい。

【0033】前記離型剤の具体例としては、ステアリン酸ステアリル、パルミチン酸パルミチル、ベヘン酸ベヘニル、モンタン酸ステアリル等の炭素数12～30の高級アルコールと炭素数12～30の高級脂肪酸とからなるエステル類；ステアリン酸ブチル、ベヘン酸イソブチル、モンタン酸プロピル、オレイン酸2-エチルヘキシル等の炭素数12～30の高級脂肪酸と低級モノアルコールとからなるエステル類；モンタン酸モノエチレングリコールエステル、エチレングリコールジステアレート、モノステアリン酸グリセリド、モノベヘン酸グリセリド、トリパルミチン酸グリセリド、ペンタエリスリトールモノベヘネート、ペンタエリスリトールジリノレート、ペンタエリスリトールトリオレエート、ペンタエリスリトールテトラステアレート等の炭素数12～30の高級脂肪酸と多価アルコールとからなるエステル類；ジエチレングリコールモノベヘネート、ジエチレングリコールジベヘネート、ジプロピレングリコールモノステアレート、ジステアリン酸ジグリセリド、テトラステアリン酸トリグリセリド、ヘキサベヘン酸テトラグリセリド、デカステアリン酸デカグリセリド等の炭素数12～30の高級脂肪酸と多価アルコール多量体とからなるエステル類；グリセリンモノアセトモノステアレート、グリセリンモノアセトモノリノレート、ジグリセリンモノアセトジステアレート等の炭素数12～30の高級脂肪酸と多価アルコールの単量体又は多量体（短鎖の官能基が含有されていてもよい）とからなるエステル；ソルビタンモノステアレート、ソルビタンジベヘネート、ソル

ビタントリオレエート等のソルビタン高級脂肪酸エステル類；コレステリルステアレート、コレステリルオレエート、コレステリルリノレート等のコレステロール高級脂肪酸エステル類などが好適に挙げられる。本発明においては、これらの離型剤の中でも後述の実施例において用いたものは特に好ましい。これらの離型剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0034】前記離型剤の融点としては、トナーの保存性の観点からは、30℃以上が好ましく、40℃以上がより好ましく、50℃以上が特に好ましい。前記離型剤として用いる、炭素数が12～30の高級アルコール及び／又は炭素数12～30の高級脂肪酸からなるエステルにおけるアルコール成分及び／又は酸成分の炭素数は、上記融点を考慮して適宜決定することができるが、該アルコール成分及び／又は酸成分の炭素数が、12未満であると離型剤の融点が前記好ましい数値範囲から外れることがあり、30を越えると離型剤の極性が小さくなり過ぎるため、凝集工程乃至融合工程において遊離する離型剤が増加することがあり、いずれの場合も好ましくない。

【0035】前記離型剤は、凝集工程乃至融合工程における温度条件下で水中への溶解度が小さいことが必要であり、このため、HLBが7以下であるのが好ましく、5以下であるのがより好ましく、3以下であるのが特に好ましい。前記HLBが7を越えると、凝集工程乃至融合工程において、該離型剤が水中へ溶解し易くなるため、トナーにおける離型剤の含有量が減少し、必要とされるトナー特性が得られない、トナー製造後に生じた廃水中に該離型剤が残留し易くなり廃水処理が煩雑になる、等の問題が生じ易くなる。

【0036】前記離型剤のトナーにおける含有量としては、0.5～50重量%が好ましく、1～40重量%がより好ましく、1～30重量%が特に好ましい。前記含有量が、0.5重量%未満であると、離型性が十分でなく、高温定着時に該トナーが定着ロールに付着してしまう、いわゆるオフセットが生じ易くなり、50重量%を越えると、トナーが脆くなり、現像機内での攪拌によってトナー粒子が粉砕され易くなり、いずれの場合も好ましくない。

【0037】前記離型剤の平均粒径としては、大きくとも1μm（即ち1μm以下）が好ましく、0.01～1μmがより好ましい。前記平均粒径が1μmを越えると、最終的に得られる静電荷像現像用トナーの粒径分布が広がったり、遊離粒子の発生が生じ、性能や信頼性の低下を招き易い。一方、前記平均粒径が前記範囲内にあると前記欠点がない上、トナー間の偏在が減少し、トナー中の分散が良好となり、性能や信頼性のバラツキが小さくなる点で有利である。なお、前記平均粒径は、例えばマイクロトラックなどを用いて測定することができる。



【0038】前記樹脂粒子の樹脂と、前記着色剤と、前記離型剤との組み合わせとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜自由に選択することができる。

【0039】本発明においては目的に応じて、前記樹脂粒子分散液、前記着色剤分散液及び前記離型剤分散液の少なくともいずれかに、離型成分（上述した離型剤以外のもの）、内添剤、帯電制御剤、無機粒体、有機粒体、滑剤、研磨材などのその他の成分（粒子）を分散させることができる。その場合、前記樹脂粒子分散液、前記着色剤分散液及び前記離型剤分散液の少なくともいずれかにその他の成分（粒子）を分散させてもよいし、前記樹脂粒子分散液、前記着色剤分散液及び前記離型剤分散液を混合してなる混合液中に、その他の成分（粒子）を分散させてなる分散液を混合してもよい。

【0040】前記離型成分としては、上述した離型剤以外のものを挙げることができ、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等の低分子量ポリオレフィン類；加熱により軟化点を有するシリコン類；オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド類；カルナウバワックス、ライスワックス、キャンドリラワックス、木ロウ、ホホバ油等の植物系ワックス；ミツロウ等の動物系ワックス；モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュートロブシュワックス等の鉱物・石油系ワックス；及びそれらの変性物などが挙げられる。

【0041】これらの離型成分のトナーにおける含有量としては、上述した離型剤の含有量に対して、通常10重量%以下であり、70重量%以下が好ましく、50重量%以下がより好ましい。前記含有量が100重量%を越えると、遊離する離型成分の量が多くなり過ぎ、前記離型剤の凝集が妨害され易くなったり、添加量に見合う効果が得られない上、トナーから遊離する離型成分を分離除去するのが困難になる一方、廃水中に遊離する離型成分が増加して廃水処理が煩雑になる等の点で好ましくない。

【0042】なお、これらのワックス類は、水等の水系媒体中にイオン性界面活性剤、高分子酸、高分子塩基等の高分子電解質と共に分散し、融点以上に加熱し、強い剪断力を印加可能なホモジナイザーや圧力吐出型分散機を用いて処理すると、容易に1 $\mu$ m以下の微粒子に調製される。

【0043】前記内添剤としては、例えば、フェライト、マグネタイト、還元鉄、コバルト、ニッケル、マンガンの金属、合金、又はこれら金属を含む化合物などの磁性体などが挙げられる。

【0044】前記帯電制御剤としては、例えば、4級アンモニウム塩化合物、ニグロシン系化合物、アルミ、鉄、クロムなどの錯体からなる染料、トリフェニルメタン系顔料などが挙げられる。なお、本発明における帯電

制御剤としては、凝集時や融合時の安定性に影響するイオン強度の制御と廃水汚染減少の点で、水に溶解しにくい素材のものが好ましい。

【0045】前記無機粒体としては、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸三カルシウム、酸化セリウム等の通常トナー表面の外添剤として使用される総ての粒子が挙げられる。前記有機粒体としては、例えば、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂等の通常トナー表面の外添剤として使用される総ての粒子が挙げられる。なお、これらの無機粒体や有機粒体は、流動性助剤、クリーニング助剤等として使用することができる。前記滑剤としては、例えば、エチレンビスステアリン酸アミド、オレイン酸アミド等の脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸金属塩が挙げられる。前記研磨材としては、例えば、前述のシリカ、アルミナ、酸化セリウムなどが挙げられる。

【0046】前記その他の成分の平均粒径としては、通常大きくとも1 $\mu$ m（即ち1 $\mu$ m以下）であり、0.01～1 $\mu$ mであるのが好ましい。前記平均粒径が1 $\mu$ mを越えると、最終的に得られる静電荷像現像用トナーの粒径分布が広がったり、遊離粒子の発生が生じ、性能や信頼性の低下を招き易い。一方、前記平均粒径が前記範囲内にあると前記欠点がない上、トナー間の偏在が減少し、トナー中の分散が良好となり、性能や信頼性のバラツキが小さくなる点で有利である。なお、前記平均粒径は、例えばマイクロトラックなどを用いて測定することができる。

【0047】前記樹脂粒子分散液、前記着色剤分散液及び前記離型剤分散液における分散媒としては、例えば水系媒体などが挙げられる。前記水系媒体としては、例えば、蒸留水、イオン交換水等の水、アルコール類などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0048】本発明においては、前記水系媒体に界面活性剤を添加混合しておくのが好ましい。前記界面活性剤としては、例えば、硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系、せっけん系等のアニオン界面活性剤；アミン塩型、4級アンモニウム塩型等のカチオン界面活性剤；ポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキシド付加物系、多価アルコール系等の非イオン系界面活性剤などが挙げられる。これらの中でもイオン性界面活性剤が好ましく、アニオン界面活性剤、カチオン系界面活性剤がより好ましい。前記非イオン系界面活性剤は、前記アニオン界面活性剤又はカチオン系界面活性剤と併用されるのが好ましい。前記界面活性剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0049】前記アニオン界面活性剤の具体例としては、ラウリン酸カリウム、オレイン酸ナトリウム、ヒマ

シ油ナトリウム等の脂肪酸セッケン類；オクチルサルフェート、ラウリルサルフェート、ラウリルエーテルサルフェート、ノニルフェニルエーテルサルフェート等の硫酸エステル類；ラウリルスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、トリイソプロピルナフタレンスルホネート、ジブチルナフタレンスルホネートなどのアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ナフタレンスルホネートホルマリン縮合物、モノオクチルスルホサクシネート、ジオクチルスルホサクシネート、ラウリン酸アミドスルホネート、オレイン酸アミドスルホネート等のスルホン酸塩類；ラウリルホスフェート、イソプロピルホスフェート、ノニルフェニルエーテルホスフェート等のリン酸エステル類；ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムなどのジアルキルスルホコハク酸塩類、スルホコハク酸ラウリル2ナトリウム、ポリオキシエチレンスルホコハク酸ラウリル2ナトリウム等のスルホコハク酸塩類；などが挙げられる。

【0050】前記カチオン界面活性剤の具体例としては、ラウリルアミン塩酸塩、ステアリルアミン塩酸塩、オレイルアミン酢酸塩、ステアリルアミン酢酸塩、ステアリルアミノプロピルアミン酢酸塩等のアミン塩類；ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジヒドロキシエチルメチルアンモニウムクロライド、オレイルビスポリオキシエチレンメチルアンモニウムクロライド、ラウロイルアミノプロピルジメチルエチルアンモニウムエトサルフェート、ラウロイルアミノプロピルジメチルヒドロキシエチルアンモニウムパークロレート、アルキルベンゼンジメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩類；などが挙げられる。

【0051】前記非イオン性界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンオクチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のアルキルフェニルエーテル類；ポリオキシエチレンラウレート、ポリオキシエチレンステアレート、ポリオキシエチレンオレート等のアルキルエステル類；ポリオキシエチレンラウリルアミノエーテル、ポリオキシエチレンステアリルアミノエーテル、ポリオキシエチレンオレイルアミノエーテル、ポリオキシエチレン大豆アミノエーテル、ポリオキシエチレン牛脂アミノエーテル等のアルキルアミン類；ポリオキシエチレンラウリン酸アミド、ポリオキシエチレンステアリン酸アミド、ポリオキシエチレンオレイン酸アミド等のアルキルアミド類；ポリオキシエチレンヒマシ油エーテル、ポリオキシ

エチレンナタネ油エーテル等の植物油エーテル類；ラウリン酸ジエタノールアミド、ステアリン酸ジエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド等のアルカノールアミド類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート等のソルビタンエステルエーテル類；などが挙げられる。

【0052】前記樹脂粒子分散液と前記着色剤分散液と前記離型剤分散液とを混合した場合における、前記着色剤の含有量としては、50重量%以下であればよく、2～40重量%程度であるのが好ましい。また、前記離型剤の含有量としては、50重量%以下であればよく、2～40重量%程度であるのが好ましい。さらに、前記その他の成分の含有量としては、本発明の目的を阻害しない程度であればよく、一般的には極く少量であり、具体的には0.01～5重量%程度であり、0.5～2重量%程度が好ましい。

【0053】前記樹脂粒子分散液は、その調製方法について特に制限はなく、目的に応じて適宜選択した方法を採用することができるが、例えば以下のようにして調製することができる。前記樹脂粒子における樹脂が、前記ビニル基を有するエステル類、前記ビニルニトリル類、前記ビニルエーテル類、前記ビニルケトン類等のビニル系単量体の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）である場合には、前記ビニル系単量体をイオン性界面活性剤中で乳化重合やシード重合等することにより、ビニル系単量体の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）製の樹脂粒子をイオン性界面活性剤に分散させる分散液を調製することができる。前記樹脂粒子における樹脂が、前記ビニル系単量体の単独重合体又は共重合体以外の樹脂である場合には、該樹脂が、水への溶解度が比較的低い油性溶剤に溶解するのであれば、該樹脂を該油性溶剤に溶解し、この溶解物を、前記イオン性界面活性剤や高分子電解質と共に水中に添加し、ホモジナイザー等の分散機を用いて微粒子分散させた後、加熱乃至減圧することにより前記油性溶剤を蒸散させることにより調製することができる。

【0054】前記着色剤分散液は、例えば、該着色剤を前記界面活性剤等の水系媒体に分散させることにより調製することができる。前記離型剤分散液は、例えば、該離型剤を、イオン性界面活性剤や高分子酸や高分子塩基等の高分子電解質と共に水中に分散させる。これを、融点以上に加熱しながら、ホモジナイザーや圧力吐出型分散機を用いて強い剪断をかけて該離型剤を微粒子化させることにより調製することができる。前記その他の成分（粒子）を分散させる分散液は、例えば、該着色剤を前記界面活性剤等の水系媒体に分散させることにより調製することができる。

【0055】また、前記樹脂粒子分散液、前記着色剤分

散液、及び前記離型剤分散液に、それぞれ分散されている樹脂粒子、着色剤、離型剤が、それぞれ樹脂粒子以外の成分、着色剤以外の成分、離型剤以外の成分を含む複合粒子である場合、これらの複合粒子を分散させてなる分散液は、例えば、以下のようにして調製することができる。例えば、該複合粒子の各成分を、溶剤中に溶解分散した後、前述のように適当な分散剤と共に水中に分散し、加熱乃至減圧することにより該溶剤を除去して得る方法や、乳化重合やシード重合により作成されたラテックス表面に機械的剪断又は電氣的吸着を行い、固定化することにより調製することができる。これらの方法は、前記着色剤等の遊離を抑制したり、静電荷像現像用トナーの帯電性の着色剤依存性を改善することに有効である。

【0056】前記分散の手段としては、特に制限はないが、例えば、回転剪断型ホモジナイザーやメディアを有するボールミル、サンドミル、ダイノミルなどのそれ自体公知の分散装置が挙げられる。

【0057】前記凝集粒子は、例えば、以下のようにして調製される。前記イオン性界面活性剤を添加混合した水系媒体を含む第1分散液（樹脂粒子分散液、着色剤分散液及び離型剤分散液の少なくとも1種）に、前記イオン性界面活性剤と反対極性のイオン性界面活性剤

（■）、又は、それを添加混合した水系媒体（■）若しくは該水系媒体を含む第2分散液（樹脂粒子分散液、着色剤分散液及び離型剤分散液の少なくとも1種）（■）を混合する。この混合液を攪拌手段を用いて攪拌すると、イオン性界面活性剤の作用により、分散液中で前記樹脂粒子等が凝集し、樹脂粒子等による凝集粒子が形成され、凝集粒子分散液が調製される。なお、前記攪拌手段としては、特に制限はなく、目的に応じて公知の攪拌装置等の中から適宜選択することができる。前記混合は、混合液に含まれる樹脂のガラス転移点以下の温度で行うのが好ましい。この温度条件下で前記混合を行うと、凝集が安定した状態で行うことができる。

【0058】前記■又は■の場合は、前記第1分散液に分散されている樹脂粒子、着色剤及び離型剤の少なくとも1種が凝集してなる凝集粒子が形成される。前記■の場合は、前記第2分散液中に分散されている樹脂粒子、着色剤及び離型剤の少なくとも1種と、第1分散液中に分散されている樹脂粒子、着色剤及び離型剤の少なくとも1種とが凝集してなる凝集粒子が形成される。

【0059】前記凝集粒子を形成させる場合には、添加される側の分散液に含まれるイオン性界面活性剤と、添加する側に含まれるイオン性界面活性剤とを反対の極性にしておき、その極性のバランスを予めズラしておき、このバランスのズレを補填するようにするのが好ましい。即ち、このバランスのズレを補填するように、添加される側の液に含まれるイオン性界面活性剤に対し、添加する側の液に含まれるイオン性界面活性剤を添加する

のが好ましい。一般に、前記樹脂粒子の樹脂、着色剤、離型剤等の種類乃至その極性等によっては、凝集し難い場合があり、凝集時に特定の材料粒子が遊離してしまう、所望のトナー組成が得られないこともある。具体的には、通常トナーに使用されるポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系の離型剤は、極性が小さく、しかも樹脂粒子の樹脂との相溶性に極めて乏しいため、凝集時において遊離する傾向が顕著である。遊離した離型剤の量が多くなると、トナー本来の諸特性が損なわれる上、該遊離した離型剤が現像時に現像機から溢れて該現像機内を汚染したり、該遊離した離型剤が現像機内での機械的ストレスにより破壊乃至合着して現像スリーブにフィルミングしてしまう等の問題が生じ得る。しかし、上述のようにして凝集粒子を形成させると、かかる問題を招くことがなく、例えば、前記樹脂粒子における樹脂と前記着色剤との極性が同じであっても、反対極性の界面活性剤を加えることにより、容易に該樹脂粒子と該着色剤とによる均一な凝集粒子を形成することができる点で有利である。

【0060】この凝集工程において形成される凝集粒子の平均粒径としては、特に制限はないが、通常、得ようとする静電荷像現像用トナーの平均粒径と同じ程度になるように制御される。前記制御は、例えば、温度と前記混合・攪拌の条件とを適宜設定・変更すること等により容易に行うことができる。以上の凝集工程により、静電荷像現像用トナーの平均粒径とほぼ同じ平均粒径を有する凝集粒子が形成され、該凝集粒子を分散させてなる凝集粒子分散液が調製される。該凝集粒子分散液中の凝集粒子の含有量としては、通常40重量%以下である。なお、本発明において、前記凝集粒子は「母粒子」と称されることがある。

【0061】（付着工程）前記付着工程は、必要に応じて行うことができ、前記凝集粒子分散液中に、微粒子を分散させてなる微粒子分散液を添加混合して前記凝集粒子に前記微粒子を付着させて付着粒子を形成する工程である。

【0062】前記微粒子としては、例えば、上述した、前記樹脂粒子による樹脂微粒子、前記着色剤による着色剤微粒子、前記離型剤による離型剤微粒子、前記その他の成分（粒子）による微粒子などが挙げられ、前記微粒子分散液としては、上述した、樹脂粒子を分散させてなる分散液、着色剤を分散させてなる着色剤分散液、離型剤を分散させてなる離型剤分散液、その他の成分（粒子）を分散させてなる分散液などが挙げられる。これらの微粒子分散液は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。前記樹脂粒子等の微粒子を、前記凝集粒子の表面に均一に付着させて付着粒子を形成し、該付着粒子を後述の融合工程において加熱融合すると、前記凝集粒子が着色剤や離型剤等を含有する場合には、これらの表面が前記微粒子による素材で被覆され

(シェルが形成され)るので、これらの離型剤等のトナー粒子からの露出等を効果的に防止することができる。

【0063】この付着工程において、例えば多色の静電荷像現像用トナーを製造する場合に、前記樹脂微粒子を使用すると、前記凝集粒子の表面に、該樹脂微粒子の層が被覆形成されるので、前記凝集粒子に含まれる着色剤による帯電挙動への影響を最少化でき、着色剤の種類による帯電特性の差が生じにくくすることができる。また、前記樹脂微粒子における樹脂として、ガラス転移点の高い樹脂を選択すれば、熱保存性と定着性とを両立し、かつ帯電性に優れた静電荷像現像用トナーを製造することができる。また、この付着工程において、前記微粒子としてワックス等の離型剤を分散させてなる離型剤微粒子分散液を添加混合し、その後、前記微粒子として硬度の高い樹脂や無機粒体を分散させてなる微粒子分散液を添加混合すると、トナー粒子の最表面に硬度の高い樹脂や無機粒体によるシェルを形成することができる。この場合、ワックスの露出を抑制しながら、ワックスが定着時には有効に離型剤として働くようにすることができる。以上により、例えば、トナー粒子の表面を、樹脂で被覆したり、帯電制御剤で被覆したりすること等ができ、着色剤や離型剤をトナー粒子の表面近傍に存在させることができる。

【0064】前記微粒子の平均粒径としては、通常大きくとも1 $\mu$ m(即ち1 $\mu$ m以下)であり、0.01~1 $\mu$ mであるのが好ましい。前記平均粒径が1 $\mu$ mを越えると、最終的に得られる静電荷像現像用トナーの粒径分布が広がったり、遊離粒子の発生が生じ、性能や信頼性の低下を招き易い。一方、前記平均粒径が前記範囲内にあると前記欠点がない上、微粒子による層構造を形成する点で有利である。なお、前記平均粒径は、例えばマイクロトラックなどを用いて測定することができる。

【0065】前記微粒子の体積としては、得られる静電荷像現像用トナーの体積分率に依存し、得られる静電荷像現像用トナーの体積の50%以下であるのが好ましい。前記微粒子の体積が得られる静電荷像現像用トナーの体積の50%を越えると、前記微粒子が前記凝集粒子に付着・凝集せず、前記微粒子による新たな凝集粒子が形成されてしまい、得られる静電荷像現像用トナーの組成分布や粒度分布の変動が著しくなり、所望の性能が得られなくなることがある。

【0066】前記微粒子分散液においては、これらの微粒子を1種単独で分散させて微粒子分散液を調製してもよいし、2種以上の微粒子を併用して分散させて微粒子分散液を調製してもよい。後者の場合、併用する微粒子の組み合わせとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0067】前記微粒子分散液における分散媒としては、例えば上述の水系媒体などが挙げられる。本発明においては、前記水系媒体に上述の界面活性剤の少なくと

も1種を添加混合しておくのが好ましい。

【0068】前記微粒子分散液における前記微粒子の含有量としては、通常5~60重量%であり、好ましくは10~40重量%である。前記含有量が前記範囲外であると、静電荷像現像用トナーの内部から表面にかけての構造及び組成の制御が十分でないことがある。

【0069】前記微粒子分散液は、例えば、イオン性界面活性剤等を添加混合した水系媒体に、前記微粒子の少なくとも1種を分散させることにより調製される。また、乳化重合やシード重合により作成されたラテックス表面に機械的剪断又は電氣的に吸着、固定化することにより調製することができる。

【0070】この付着工程においては、凝集工程において調製された凝集粒子分散液中に、前記微粒子分散液を添加混合することにより、前記凝集粒子の表面に前記微粒子が付着し、付着粒子が形成される。前記微粒子は、前記凝集粒子から見て新たに追加される粒子に該当するので、本発明においては「追加粒子」と称されることがある。

【0071】前記添加混合の方法としては、特に制限はなく、例えば、徐々に連続的に行ってもよいし、複数回に分割して段階的に行ってもよい。このようにして、前記微粒子(追加粒子)を添加混合することにより、微小な粒子の発生を抑制し、得られる静電荷像現像用トナーの粒度分布をシャープにすることができる。また、得られる静電荷像現像用トナーの表面から内部にかけての組成や物性を段階的に変化させることができ、静電荷像現像用トナーの構造を容易に制御することができる。

【0072】以上において、トナーの外部に存在する樹脂のガラス転移点が、トナー内部に存在する樹脂のガラス転移点に比較して高くなるように、前記樹脂粒子及び前記微粒子における樹脂を選択すると、トナーの保存性や流動性と、最低定着温度とを両立することが可能になる。また、高分子側の樹脂の分子量を大きくし、熔融状態の弾性を高めると、高温におけるヒートロールへのオフセットを防ぐことができる。この効果は、特にオイル塗布を行わない場合には極めて有効な手段となる。

【0073】さらに、トナーの外部に存在する樹脂(即ち、微粒子中の樹脂)の分子量を、トナーの内部に存在する樹脂(即ち、凝集粒子中の樹脂)の分子量よりも小さくするように選択すると、得られるトナー粒子の表面の平滑性が高まるため、流動性、転写性能が向上し易くなる。ただし、前記凝集粒子が、1種類の樹脂微粒子で形成されていない場合、即ち2種以上の樹脂粒子が凝集してなる場合には、前記トナーの内部に存在する樹脂(即ち、凝集粒子中の樹脂)の分子量は、該凝集粒子に含まれる全樹脂の分子量の平均値を意味する。

【0074】トナーの外部に存在する樹脂の分子量と、トナーの内部に存在する樹脂の分子量とが極端に異なる場合には、得られるトナー粒子において、芯部と被覆層

10

20

30

40

50

の部分との接着力が低くなることがあり、該トナー粒子に対し、現像機内で攪拌乃至キャリアとの混合などの機械的ストレスを付加すると、該トナー粒子が破壊される。そこで、凝集粒子に微粒子を付着させる際、トナーの内部に存在する樹脂とトナーの内部に存在する樹脂との中間程度の分子量及び／又はガラス転移点を有する樹脂微粒子を最初に用いてこれを前記凝集粒子に付着させ、次に選択した樹脂微粒子を付着させることができる。

【0075】なお、複数回に分割して段階的に添加混合を行うと、前記凝集粒子の表面に段階的に前記微粒子による層が積層され、静電荷像現像用トナーの粒子の内部から外部にかけて構造変化や組成勾配をもたせることができ、物性を変化させることができ、粒子の表面硬度を向上させることができ、しかも、融合工程における融合時において、粒度分布を維持し、その変動を抑制することができると共に、融合時の安定性を高めるための界面活性剤や塩基又は酸等の安定剤の添加を不要にしたり、それらの添加量を最少限度に抑制することができ、コストの削減や品質の改善が可能となる点で有利である。

【0076】前記凝集粒子に前記微粒子を付着させる条件は、以下の通りである。即ち、温度としては、凝集工程における樹脂粒子中の樹脂のガラス転移点以下の温度であり、室温程度であるのが好ましい。ガラス転移点以下の温度で加熱すると、前記凝集粒子と前記微粒子とが付着し易くなり、その結果、形成される付着粒子が安定し易くなる。処理時間としては、前記温度に依存するので一概に規定することはできないが、通常5分～2時間程度である。なお、前記付着の際、前記凝集粒子と前記微粒子とを含有する分散液は、静置されていてもよいし、ミキサー等により穏やかに攪拌されていてもよい。後者の場合の方が、均一な付着粒子が形成され易い点で有利である。

【0077】本発明において、この付着工程が行われる回数としては、1回であってもよいし、複数回であってもよい。前者の場合、前記凝集粒子の表面に前記微粒子（追加粒子）による層が1層のみ形成されるのに対し、後者の場合、前記微粒子分散液として2種以上用意しておけば、前記凝集粒子の表面にこれらの微粒子分散液に含まれる微粒子（追加粒子）による層が積層形成される。後者の場合、複雑かつ精密な階層構造を有する静電荷像現像用トナーを得ることができ、静電荷像現像用トナーに所望の機能を付与し得る点で有利である。

【0078】付着工程が複数回行われる場合、前記凝集粒子（母粒子）に対し、最初に付着させる微粒子（追加粒子）と、次に以降に付着させる微粒子（追加粒子）とは、いかなる組み合わせであってもよく、静電荷像現像用トナーの用途等に応じて適宜選択することができる。

【0079】付着工程が複数回行われる場合、前記微粒子を添加混合する毎に、前記微粒子と前記凝集粒子とを

含有する分散液を、凝集工程における樹脂粒子中の樹脂のガラス転移点以下の温度で加熱する態様が好ましく、この加熱の温度が段階的に上昇される態様がより好ましい。このようにすると、付着粒子を安定化させることができ、遊離粒子の発生を抑制することができる点で有利である。

【0080】以上の付着工程により、前記凝集工程で調製された凝集粒子に前記微粒子を付着させてなる付着粒子が形成される。付着工程を複数回行った場合には、前記凝集工程で調製された凝集粒子に、前記微粒子が複数回付着させてなる付着粒子が形成される。したがって、付着工程において、前記凝集粒子に、適宜選択した微粒子を付着させることにより、所望の特性を有する静電荷像現像用トナーを自由に設計し、製造することができる。なお、この付着粒子中における前記着色剤の分布が、最終的にトナー粒子における着色剤の分布となるため、該付着粒子における着色剤の分散が細かくかつ均一である程、得られる静電荷像現像用トナーの発色性が向上する。

【0081】（融合工程）前記融合工程は、前記凝集粒子を、前記付着工程を行った場合には前記付着粒子を、加熱し融合してトナー粒子を形成する工程である。

【0082】前記加熱の温度としては、前記凝集粒子に含まれる樹脂の、前記付着工程を行った場合には前記付着粒子に含まれる樹脂の、ガラス転移点温度～該樹脂の分解温度であればよい。したがって、前記加熱の温度は、前記樹脂粒子（及び前記微粒子）の樹脂の種類に応じて異なり、一概に規定することはできないが、一般的には凝集粒子に含まれる樹脂の、前記付着工程を行った場合には前記付着粒子に含まれる樹脂の、ガラス転移点温度～180℃である。前記加熱の温度を適切に選択することにより、得られるトナー粒子の形状を不定形から球形まで任意に制御することができる。前記加熱は、それ自体公知の加熱装置・器具を用いて行うことができる。

【0083】前記融合の時間としては、前記加熱の温度が高ければ短い時間で足り、前記加熱の温度が低ければ長い時間が必要である。即ち、前記融合の時間は、前記加熱の温度に依存するので一概に規定することはできないが、一般的には30分～10時間である。本発明においては、融合工程の終了後に得られた静電荷像現像用トナーを、適宜の条件で洗浄、乾燥等を行うことができる。なお、得られた静電荷像現像用トナーの表面に、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム等の無機粒子や、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂等の樹脂粒子を、乾燥状態で剪断力を印加して添加してもよい。これらの無機粒子や樹脂粒子は、流動性助剤やクリーニング助剤等の外添剤として機能する。

【0084】本発明においては、この融合工程において前記融合後に融合粒子を後述の割合で冷却するのが好ま

しい。その理由は、以下の通りである。即ち、前記炭素数 12~30 の高級アルコール及び／又は炭素数 12~30 の高級脂肪酸からなるエステルを少なくとも 1 種含む離型剤には、多形現象があることが知られている。例えば、J. Am. Oil Chem. Soc., 27, 276 (1950) における E. S. Lutton によると、数種の多形があり、それらはそれぞれに融点が多なることが報告されている。通常、これら複数の多形の融点を制御するために最も一般的に行われるのは、熱処理である。この熱処理の条件を検討した結果、融合後のトナー粒子を、1~50℃/分で冷却することによって、同一の離型剤であっても、高融点を示すことが可能になることが見出された。この冷却によると、同じ離型剤を用いても離型剤の融点が上昇するため、トナーの保存性が良好となるからである。本発明において、前記冷却の割合としては、1~50℃/分が好ましく、5~50℃/分がより好ましく、10~50℃/分が特に好ましい。なお、50℃/分を越えても同様の効果は見られるが、冷却のための設備が大型化する必要がある点で不利であり、一方、1℃/分未満であると離型剤の融点を上げるのが困難となる点で不利である。

【0085】以上の融合工程により、前記凝集粒子（母粒子）が融合され、前記付着工程を行った場合には、前記凝集粒子の表面に前記微粒子（追加粒子）が付着したままの状態、該付着工程で調製された付着粒子が融合され、静電荷像現像用トナーが製造される。

【0086】本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法の場合、トナー粒子の製造中に微粉の発生を招かないため、混練粉碎法における粉碎時や懸濁重合法における材料分散時において発生する微粉の除去が不要であり、工程の簡素化が可能である点で有利である。また、少なくとも樹脂粒子、着色剤及び離型剤が均一に分散した状態で凝集している凝集体を融合してトナー粒子を形成するため、静電荷像現像用トナーの組成を均一に制御することが可能である。また、分子量の異なる少なくとも 2 種の樹脂粒子を用いているので、静電荷像現像用トナーの分子量分布を容易に制御することが可能である。また、離型剤のように疎水性の高い材料をトナー粒子の内部に選択的に存在させることが可能であるため、トナー粒子の表面における離型剤量を減少させることが可能である。

#### 【0087】—静電荷像現像用トナー—

上述した本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法により得られる本発明の静電荷像現像用トナーは、前記付着工程を行った場合には、前記凝集粒子を母粒子とし、該母粒子の表面に前記微粒子（追加粒子）による被覆層が形成されてなる構造を有する。前記微粒子（追加粒子）の層は、1 層であってもよいし、2 層以上であってもよく、一般に該層数は、前記本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法における前記付着工程を行った回数と同じ

である。

【0088】本発明の静電荷像現像用トナーにおける、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定した重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）との比（Mw/Mn）で表される分子量分布は、4~30 が好ましく、4~20 がより好ましくは、5~15 が特に好ましい。前記比（Mw/Mn）で表される分子量分布が、30 を越えると定着画像の透明性、平滑性、混色性が十分でなく、特にフィルム上に静電荷像現像用トナーを現像乃至定着させた場合において、光の透過により映し出される画像は、不鮮明で暗い画像になるか、不透過で発色しない投影画像となり、4 未満であると高温定着時におけるトナーの粘度低下が顕著になり、オフセットが発生し易くなる。一方、前記比（Mw/Mn）で表される分子量分布が、前記数値範囲内にあると、定着画像の透明性、平滑性、混色性が十分である上、高温定着時における静電荷像現像用トナーの粘度低下を防止し、オフセットの発生を効果的に抑制することができる。

【0089】前記静電荷像現像用トナーは、帯電性、現像性、転写性、定着性、クリーニング性等の諸特性、特に画像における平滑性、透明性、混色性、発色性に優れる。また、環境条件に影響を受けず前記諸性能を安定に発揮・維持するので、信頼性が高い。前記静電荷像現像用トナーは、前記本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法により製造されるので、混練粉碎法等により製造される場合と異なり、その平均粒径が小さく、しかもその粒度分布がシャープである。

【0090】前記静電荷像現像用トナーの粒度分布は、上述の通りである。前記静電荷像現像用トナーの平均粒径としては、2~9 μm が好ましく、3~8 μm がより好ましい。前記平均粒径が、2 μm 未満であると、帯電性が不十分になり易く、現像性が低下する場合があります。9 μm を越えると、画像の解像性が低下する場合があります。

【0091】前記静電荷像現像用トナーの帯電量としては、10~40 μC/g が好ましく、15~35 μC/g がより好ましい。前記帯電量が、10 μC/g 未満であると、背景部汚れが発生し易くなり、40 μC/g を越えると、画像濃度の低下が発生し易くなる。この静電荷像現像用トナーの夏場における帯電量と冬場における帯電量との比率としては、0.5~1.5 が好ましく、0.7~1.3 が好ましい。前記比率が、前記好ましい範囲外であると、トナーの環境依存性が強く、帯電性の安定性に欠け、実用上好ましくないことがある。

#### 【0092】—静電荷像現像剤—

本発明の静電荷像現像剤は、前記本発明の静電荷像現像用トナーを含有することの外は特に制限はなく、目的に応じて適宜の成分組成をとることができる。前記本発明の静電荷像現像剤は、本発明の静電荷像現像用トナーを、単独で用いると一成分系の静電荷像現像剤として調

製され、また、キャリアと組み合わせて用いると二成分系の静電荷像現像剤として調製される。

【0093】前記キャリアとしては、特に制限はなく、それ自体公知のキャリアが挙げられ、例えば、特開昭62-39879号公報、特開昭56-11461号公報等に記載された樹脂被覆キャリア等の公知のキャリアを使用することができる。

【0094】前記キャリアの具体例としては、以下の樹脂被覆キャリアが挙げられる。即ち、該キャリアの核体粒子としては、通常の鉄粉、フェライト、マグネタイト  
10 造形物などが挙げられ、その平均粒径は30～200μm程度である。前記核体粒子の被覆樹脂としては、例えば、スチレン、バラクロロスチレン、α-メチルスチレン等のスチレン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のα-メチレン脂肪酸モノカルボン酸類、ジメチルアミノエチルメタクリレート  
20 等の含窒素アクリル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルニトリル類、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等のビニルピリジン類、ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類、エチレン、プロピレン等のポリオレフィン類、メチルシリコン、メチルフェニルシリコン等のシリコン類、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンヘキサフルオ  
30 エチレン等のビニル系フッ素含有モノマーの共重合体、ビスフェノール、グリコール等を含むポリエステル類、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂、などが挙げられる。これらの樹脂は、1種単独で使用してもよいし、あるいは2種以上併用してもよい。該被覆樹脂の量としては、キャリアに対して0.1～10重量部程度であり、0.5～3.0重量部が好ましい。前記キャリアの製造には、加熱型ニーダー、加熱型ヘンシェルミキサー、UMミキサーなどを使用することができ、前記被覆樹脂の量によっては、加熱型流動転動床、加熱型キルンなどを使用することができる。

【0095】前記静電荷像現像剤における、前記本発明の静電荷像現像用トナーと、キャリアとの混合比としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

#### 【0096】—画像形成方法—

本発明の画像形成方法は、静電潜像形成工程、トナー画像形成工程、転写工程、及びクリーニング工程を含む。前記各工程は、それ自体一般的な工程であり、例えば、特開昭56-40868号公報、特開昭49-91231号公報等に記載されている。なお、本発明の画像形成

方法は、それ自体公知のコピー機、ファクシミリ機等の画像形成装置を用いて実施することができる。

【0097】前記静電潜像形成工程は、静電潜像担体上に静電潜像を形成する工程である。前記トナー画像形成工程は、現像剤担体上の現像剤層により前記静電潜像を現像してトナー画像を形成する工程である。前記現像剤層としては、前記本発明の静電荷像現像用トナーを含有する本発明の静電荷像現像剤を含んでいれば特に制限はない。前記転写工程は、前記トナー画像を転写体上に転写する工程である。前記クリーニング工程は、静電潜像担持体上に残留する静電荷像現像剤を除去する工程である。

【0098】本発明の画像形成方法においては、さらにリサイクル工程をも含む態様が好ましい。前記リサイクル工程は、前記クリーニング工程において回収した静電荷像現像用トナーを現像剤層に移す工程である。このリサイクル工程を含む態様の画像形成方法は、トナーリサイクルシステムタイプのコピー機、ファクシミリ機等の画像形成装置を用いて実施することができる。また、クリーニング工程を省略し、現像と同時にトナーを回収する態様のリサイクルシステムにも適用することができる。

#### 【0099】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下において、「部」は重量部を意味する。また、トナー粒子の平均粒径は、コールターカウンター（コールター社製、TA2型）を用いて測定した。樹脂粒子、着色剤、及び離型剤の平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置（堀場制作所製、LA-700）を用いて測定した。また、樹脂粒子及びトナー粒子における樹脂の分子量及び分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（東ソー社製、HLC-8120GPC）を用いて測定した。また、樹脂粒子及びトナー粒子における樹脂のガラス転移点は、示差走査熱量計（島津制作所社製、DSC-50）を用い、昇温速度3℃/分の条件下で測定した。さらに、静電荷像現像剤の評価については、富士ゼロックス社製VIVACE400改造機を用いて画像形成を行い、得られた画像の画質（画像の混色性に関係する）、背景部汚れ、発色性（画像の平滑性に関係する）及び透明性について目視することによって行った。これらの評価は、表1にまとめて示した。この際、前記発色性は、シアントナーによる紙への定着画像の原稿に対する色を評価したものであり、前記透明性は、シアントナーによる透明フィルム上の定着像の原稿に対する色を評価したものである。

#### 【0100】—樹脂粒子分散液(1)の調製—

スチレン・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 360部  
アクリル酸ブチル・・・・・・・・・・・・ 40部  
アクリル酸・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 8部



ドデシルメルカプタン・・・・・・ 16部  
 四臭化炭素・・・・・・ 4部  
 以上（いずれも和光純薬（株）製）を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤（三洋化成（株）製：ノニポール85）8部及びアニオン性界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲンSC）10部をイオン交換水582部に溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化し、10分間ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸アンモニウム（東海電化社製）3.5部を溶解したイオン交換水50部を投入し、窒素置換を行った後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が70℃になるまでオイルバスで加熱し、6時間そのまま乳化重合を継続した。その後、この反応液を室温まで冷却し、次いで80℃のオープン上に放置して水分を除去することにより、平均粒径が110nm、ガラス転移点が56℃、重量平均分子量（Mw）が17,000である樹脂粒子を分散させるなる樹脂粒子分散液（1）を調製した。

#### 【0101】－樹脂粒子分散液（2）の調製－

スチレン・・・・・・ 340部  
 アクリル酸ブチル・・・・・・ 40部  
 アクリル酸メチル・・・・・・ 20部  
 アクリル酸・・・・・・ 8部  
 ドデシルメルカプタン・・・・・・ 12部  
 四臭化炭素・・・・・・ 4部  
 以上（いずれも和光純薬（株）製）を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤（花王（株）製：エマルゲン840）8部及びアニオン性界面活性剤（日本油脂社製：ニューレックスペーストH）9部をイオン交換水583部に溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化し、10分間ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸カリウム（関東化学社製）4部を溶解したイオン交換水50部を投入し、窒素置換を行った後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が70℃になるまでオイルバスで加熱し、5時間そのまま乳化重合を継続した。その後、この反応液を室温まで冷却し、次いで80℃のオープン上に放置して水分を除去することにより、平均粒径が260nm、ガラス転移点が61℃、重量平均分子量（Mw）が22,000である樹脂粒子を分散させるなる樹脂粒子分散液（2）を調製した。

#### 【0102】－樹脂粒子分散液（3）の調製－

スチレン・・・・・・ 280部  
 アクリル酸ブチル・・・・・・ 120部  
 アクリル酸・・・・・・ 8部  
 以上（いずれも和光純薬（株）製）を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤（三洋化成（株）製：ノニポール85）8部及びアニオン性界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲンSC）12部をイオン交換水580部に溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化し、10分間ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸アンモニウム（東海電化社製）2部を溶解したイオン交換

水50部を投入し、窒素置換を行った後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が70℃になるまでオイルバスで加熱し、5時間そのまま乳化重合を継続した。その後、この反応液を室温まで冷却し、次いで80℃のオープン上に放置して水分を除去することにより、平均粒径が300nm、ガラス転移点が53℃、重量平均分子量（Mw）が630,000である樹脂粒子を分散させるなる樹脂粒子分散液（3）を調製した。

#### 【0103】－樹脂粒子分散液（4）の調製－

10 ポリエステル樹脂・・・・・・ 200部（ガラス転移点60℃、分子量27,000、三洋化成社製）  
 テトラヒドロフラン・・・・・・ 300部（和光純薬（株）製）  
 ポリエチレングリコール・・・・・・ 20部（和光純薬（株）製、#5000）  
 イオン交換水・・・・・・ 500部  
 以上を混合し、溶解したものを、ローター・ステーター・タイプ・ホモジナイザー（IKA社製、ウルトラタックス）により15分間分散し、さらに超音波ホモジナイザーを用いて5分間分散し、その後、昇温し、80℃で4時間放置した後、冷却し、平均粒径が130nmである樹脂粒子を分散させるなる樹脂粒子分散液（4）を調製した。

#### 【0104】－着色剤分散液（1）の調製－

カーボンブラック・・・・・・ 50部（キャボット社製：モーガルL）  
 非イオン性界面活性剤・・・・・・ 3部（日本油脂社製：NS-220）  
 30 イオン交換水・・・・・・ 400部  
 以上を混合し、溶解し、超音波分散機を用いて20分間分散し、中心粒径が250nmである着色剤（カーボンブラック）を分散させるなる着色剤分散液（1）を調製した。

#### 【0105】－着色剤分散液（2）の調製－

フタロシアニン顔料・・・・・・ 60部（大日精化（株）製：PV FAST BLUE）  
 アニオン性界面活性剤・・・・・・ 2部（三洋化成（株）製：イオネットD-2）  
 40 イオン交換水・・・・・・ 300部  
 以上を混合し、溶解し、ホモジナイザー（IKA社製：ウルトラタックスT50）を用いて分散し、平均粒径が160nmである着色剤（フタロシアニン顔料）を分散させるなる着色剤分散液（2）を調製した。

#### 【0106】－離型剤分散液（1）の調製－

ペンタエリスリトールのベヘン酸エステル100部（理研ビタミン社製、リクスターEW-861、HLB=3.2）  
 アニオン性界面活性剤・・・・・・ 6部（第一工業製薬社製：ネオゲンSC）  
 50



イオン交換水・・・・・・・・・・1000部  
以上を90℃に加熱して、ホモジナイザー（IKA社製：ウルトラタラックスT50）を用いて分散した後、圧力吐出型ホモジナイザーで分散処理し、平均粒径が330nmである離型剤（ペンタエリスリトールのペヘン酸エステル）を分散させてなる離型剤分散液（1）を調製した。

【0107】—離型剤分散液（2）の調製—  
ペヘン酸ペヘニル・・・・・・・・・・100部（竹本油脂社製：HLB=2.9）  
アニオン性界面活性剤・・・・・・・・・・10部（第一工業製薬社製：ニューレックススペースストH）  
イオン交換水・・・・・・・・・・1000部  
以上を95℃に加熱して、ホモジナイザー（IKA社製：ウルトラタラックスT50）を用いて分散した後、圧力吐出型ホモジナイザーで分散処理し、平均粒径が400nmである離型剤（ペヘン酸ペヘニル）を分散させてなる離型剤分散液（2）を調製した。

【0108】—離型剤分散液（3）の調製—  
グリセリンモノステアリルエーテル・・・・・・・・100部（日光ケミカルズ社製：HLB=4.5）  
アニオン性界面活性剤・・・・・・・・・・12部（第一工業製薬社製：ネオゲンSC）  
イオン交換水・・・・・・・・・・1000部  
以上を95℃に加熱して、ホモジナイザー（IKA社製：ウルトラタラックスT50）を用いて分散した後、圧力吐出型ホモジナイザーで分散処理し、平均粒径が180nmである離型剤（グリセリンモノステアリルエーテル）を分散させてなる離型剤分散液（3）を調製した。

【0109】—離型剤分散液（4）の調製—  
デカステアリン酸デカグリセリル・・・・・・・・100部（日光ケミカルズ社製：HLB=3.8）  
アニオン性界面活性剤・・・・・・・・・・7部（ライオン社製：リパール860K）  
イオン交換水・・・・・・・・・・1000部  
以上を95℃に加熱して、ホモジナイザー（IKA社製：ウルトラタラックスT50）を用いて分散した後、圧力吐出型ホモジナイザーで分散処理し、平均粒径が290nmである離型剤（デカステアリン酸デカグリセリル）を分散させてなる離型剤分散液（4）を調製した。

【0110】—離型剤分散液（5）の調製—  
ソルビタンステアレート・・・・・・・・・・100部（日本乳化剤社製：HLB=6.4）  
アニオン性界面活性剤・・・・・・・・・・5部（竹本油脂社製：バイオニンA-45-D）  
イオン交換水・・・・・・・・・・1000部  
以上を95℃に加熱して、ホモジナイザー（IKA社製：ウルトラタラックスT50）を用いて分散した後、圧力吐出型ホモジナイザーで分散処理し、平均粒径が4

40nmである離型剤（ソルビタンステアレート）を分散させてなる離型剤分散液（5）を調製した。

【0111】—離型剤分散液（6）の調製—  
ステアリン酸コレステリル・・・・・・・・・・100部（日光ケミカルズ社製：HLB=2.9）  
アニオン性界面活性剤・・・・・・・・・・8部（第一工業製薬社製：ネオゲンSC）

イオン交換水・・・・・・・・・・1000部  
以上を95℃に加熱して、ホモジナイザー（IKA社製：ウルトラタラックスT50）を用いて分散した後、圧力吐出型ホモジナイザーで分散処理し、平均粒径が440nmである離型剤（ステアリン酸コレステリル）を分散させてなる離型剤分散液（6）を調製した。

【0112】—離型剤分散液（比較）の調製—  
パラフィンワックス・・・・・・・・・・100部（日本精細社製：HNP0190）  
アニオン性界面活性剤・・・・・・・・・・10部（第一工業製薬社製：ネオゲンSC）

イオン交換水・・・・・・・・・・1000部  
以上を95℃に加熱して、ホモジナイザー（IKA社製：ウルトラタラックスT50）を用いて分散した後、圧力吐出型ホモジナイザーで分散処理し、平均粒径が530nmである離型剤（パラフィンワックス）を分散させてなる離型剤分散液（比較）を調製した。

【0113】（実施例1）

<凝集工程>

—凝集粒子の調製—

樹脂粒子分散液（1）・・・・・・・・・・240部

樹脂粒子分散液（3）・・・・・・・・・・24部

30 着色剤分散液（2）・・・・・・・・・・40部

離型剤分散液（1）・・・・・・・・・・100部

カチオン性界面活性剤・・・・・・・・・・2部（花王（株）製：サニゾールB50）

イオン交換水・・・・・・・・・・300部

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に收容させ、ホモジナイザー（IKA社製：ウルトラタラックスT50）を用いて分散した後、加熱用オイルバス中で47℃まで加熱した。47℃で30分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると平均粒径が約5.1μmである凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0114】<付着工程>

—付着粒子の調製—

この凝集粒子分散液中に、樹脂微粒子分散液としての樹脂粒子分散液（1）を緩やかに50部追加し、さらに加熱用オイルバスの温度を上げて48℃で1時間保持した。光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約5.5μmである付着粒子が形成されていることが確認された。

【0115】<融合工程>ここにアニオン性界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲンSC）6部を追加した後、攪拌を継続しながら94℃まで加熱し、5時間保

持した。その後、10℃/分の割合で冷却した後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子を得た。

【0116】＜評価＞得られたトナー粒子の平均粒径は、5.7μmであった。また、重量平均分子量(Mw)は47000であり、数平均分子量(Mn)は4200であり、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)で表される分子量分布は11.2であった。得られたトナー粒子100部に対して、コロイダルシリカ(日本アエロジル社製、R972)1部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電荷像現像用トナーを得た。

【0117】－静電荷像現像剤の作製－

フェライト粒子(パウダーテック社製、平均粒径50μm)100部とメタクリレート樹脂(三菱レイヨン社製、分子量95000)1部とを、トルエン500部と共に加圧式ニーダーに入れ、常温で15分間混合した後、減圧混合しながら70℃まで昇温し、トルエンを除去した後、冷却し、105μmの篩を用いて分粒することにより、フェライトキャリア(樹脂被覆キャリア)を作製した。このフェライトキャリアと、上記静電荷像現像用トナーとを混合し、トナー濃度が7重量%である二成分系の静電荷像現像剤を作製した。この静電荷像現像剤を用いて上述の通り画像形成を行い、画質の評価を行った。

【0118】(実施例2)

＜凝集工程＞

－凝集粒子の調製－

樹脂粒子分散液(1) . . . . . 250部  
樹脂粒子分散液(3) . . . . . 14部  
着色剤分散液(2) . . . . . 40部  
離型剤分散液(2) . . . . . 130部  
カチオン性界面活性剤 . . . . . 5部(花王(株)製:コターミン24P)

イオン交換水 . . . . . 300部

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に收容させ、ホモジナイザー(IKA社製:ウルトラタラックスT50)を用いて分散した後、加熱用オイルバス中で48℃まで加熱した。48℃で30分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると平均粒径が約5.0μmである凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0119】＜付着工程＞

－付着粒子の調製－

この凝集粒子分散液中に、樹脂微粒子分散液としての樹脂粒子分散液(1)を緩やかに50部追加し、さらに加熱用オイルバスの温度を上げて51℃で1時間保持した。光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約5.3μmである付着粒子が形成されていることが確認された。

【0120】＜融合工程＞ここにアニオン性界面活性剤

(第一工業製薬(株)製:ネオゲンSC)7部を追加した後、攪拌を継続しながら90℃まで加熱し、5時間保持した。その後、40℃/分の割合で室温まで冷却した後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子を得た。

【0121】＜評価＞得られたトナー粒子の平均粒径は、5.6μmであった。また、重量平均分子量(Mw)は49000であり、数平均分子量(Mn)は5300であり、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)で表される分子量分布は9.2であった。得られたトナー粒子100部に対して、コロイダルシリカ(日本アエロジル社製、R972)1部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電荷像現像用トナーを得た。

【0122】－静電荷像現像剤の作製－

実施例1と同様にして二成分系の静電荷像現像剤を作製し、この静電荷像現像剤について、実施例1と同様にして画像形成を行い、画質の評価を行った。

【0123】(実施例3)

＜凝集工程＞

－凝集粒子の調製－

樹脂粒子分散液(2) . . . . . 250部  
樹脂粒子分散液(3) . . . . . 30部  
着色剤分散液(2) . . . . . 40部  
離型剤分散液(3) . . . . . 200部  
カチオン性界面活性剤 . . . . . 10部(東邦化学社製:カチナールLTC-35A)  
イオン交換水 . . . . . 300部

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に收容させ、ホモジナイザー(IKA社製:ウルトラタラックスT50)を用いて分散した後、加熱用オイルバス中で52℃まで加熱した。52℃で40分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると平均粒径が約6.1μmである凝集粒子が形成されていることが確認された。その後、さらに52℃で1時間保持した。光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約6.3μmである凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0124】＜融合工程＞ここにアニオン性界面活性剤(日本油脂社製:ニューレックスR)10部を追加した後、攪拌を継続しながら90℃まで加熱し、5時間保持した。その後、3℃/分の割合で室温まで冷却した後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、真空乾燥機を用いて40℃で10時間乾燥させることによりトナー粒子を得た。

【0125】＜評価＞得られたトナー粒子の平均粒径は、6.8μmであった。また、重量平均分子量(Mw)は28000であり、数平均分子量(Mn)は5500であり、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)で表される分子量分布は

5. 1であった。得られたトナー粒子100部に対して、コロイダルシリカ（日本アエロジル社製、R972）1部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電荷像現像用トナーを得た。

#### 【0126】—静電荷像現像剤の作製—

実施例1と同様にして二成分系の静電荷像現像剤を作製し、この静電荷像現像剤について、実施例1と同様にして画像形成を行い、画質の評価を行った。

#### 【0127】（実施例4）

##### <凝集工程>

##### —凝集粒子の調製—

樹脂粒子分散液（2）・・・・・・230部  
樹脂粒子分散液（3）・・・・・・70部  
着色剤分散液（1）・・・・・・20部  
離型剤分散液（4）・・・・・・160部  
カチオン性界面活性剤・・・・・・8部（日本油脂社製：カチオンBB）

イオン交換水・・・・・・250部

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー（IKA社製：ウルトラタラックスT50）を用いて分散した後、加熱用オイルバス中で54℃まで加熱した。54℃で40分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると平均粒径が約5.8μmである凝集粒子が形成されていることが確認された。その後、さらに54℃で1時間保持した。光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約6.0μmである凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0128】<融合工程>ここにアニオン性界面活性剤（日本油脂社製：シントレックスEH-R）8部を追加した後、攪拌を継続しながら98℃まで加熱し、5時間保持した。その後、12℃/分の割合で室温まで冷却した後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、真空乾燥機を用いて40℃で10時間乾燥させることによりトナー粒子を得た。

【0129】<評価>得られたトナー粒子の平均粒径は、6.3μmであった。また、重量平均分子量（Mw）は93000であり、数平均分子量（Mn）は4200であり、重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）との比（Mw/Mn）で表される分子量分布は22.2であった。得られたトナー粒子100部に対して、コロイダルシリカ（日本アエロジル社製、R972）1部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電荷像現像用トナーを得た。

#### 【0130】—静電荷像現像剤の作製—

実施例1と同様にして二成分系の静電荷像現像剤を作製し、この静電荷像現像剤について、実施例1と同様にして画像形成を行い、画像の画質、背景部汚れ、発色性及び透明性について目視にて評価した。その結果を表1に示した。

#### 【0131】（実施例5）

##### <凝集工程>

##### —凝集粒子の調製—

樹脂粒子分散液（4）・・・・・・200部  
樹脂粒子分散液（3）・・・・・・80部  
着色剤分散液（1）・・・・・・20部  
離型剤分散液（5）・・・・・・150部  
カチオン性界面活性剤・・・・・・7部（花王社製：サニゾールB50）  
イオン交換水・・・・・・250部

10 以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー（IKA社製：ウルトラタラックスT50）を用いて分散した後、加熱用オイルバス中で55℃まで加熱した。55℃で30分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると平均粒径が約4.9μmである凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0132】<融合工程>ここにアニオン性界面活性剤（第一工業製薬社製：ネオゲンSC）10部を追加した後、攪拌を継続しながら91℃まで加熱し、3時間保持した。その後、12℃/分の割合で室温まで冷却した後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、真空乾燥機を用いて40℃で10時間乾燥させることによりトナー粒子を得た。

【0133】<評価>得られたトナー粒子の平均粒径は、5.4μmであった。また、重量平均分子量（Mw）は50000であり、数平均分子量（Mn）は4100であり、重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）との比（Mw/Mn）で表される分子量分布は12.2であった。得られたトナー粒子100部に対して、コロイダルシリカ（日本アエロジル社製、R972）1部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電荷像現像用トナーを得た。

#### 【0134】—静電荷像現像剤の作製—

実施例1と同様にして二成分系の静電荷像現像剤を作製し、この静電荷像現像剤について、実施例1と同様にして画像形成を行い、画質の評価を行った。

#### 【0135】（実施例6）

##### <凝集工程>

##### —凝集粒子の調製—

樹脂粒子分散液（1）・・・・・・240部  
樹脂粒子分散液（3）・・・・・・24部  
着色剤分散液（2）・・・・・・40部  
離型剤分散液（1）・・・・・・60部  
離型剤分散液（5）・・・・・・40部  
カチオン性界面活性剤・・・・・・2部（花王社製：サニゾールB50）

イオン交換水・・・・・・300部

50 以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー（IKA社製：ウルトラタラックスT50）を用いて分散した後、加熱用オイルバス中で48℃まで加熱した。48℃で30分間保持した後、光学顕微鏡にて

観察すると平均粒径が約  $5.0 \mu\text{m}$  である凝集粒子が形成されていることが確認された。

#### 【0136】＜付着工程＞

##### —付着粒子の調製—

この凝集粒子分散液中に、樹脂微粒子分散液としての樹脂粒子分散液 (1) を緩やかに 50 部追加し、さらに加熱用オイルバスの温度を上げて  $50^\circ\text{C}$  で 1 時間保持した。光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約  $5.2 \mu\text{m}$  である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0137】＜融合工程＞ここにアニオン性界面活性剤 (第一工業製薬社製：ネオゲン SC) 6 部を追加した後、攪拌を継続しながら  $97^\circ\text{C}$  まで加熱し、5 時間保持した。その後、 $25^\circ\text{C}/\text{分}$  の割合で室温まで冷却した後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、真空乾燥機を用いて  $40^\circ\text{C}$  で 10 時間乾燥させることによりトナー粒子を得た。

【0138】＜評価＞得られたトナー粒子の平均粒径は、 $5.3 \mu\text{m}$  であった。また、重量平均分子量 ( $M_w$ ) は 77000 であり、数平均分子量 ( $M_n$ ) は 4700 であり、重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) との比 ( $M_w/M_n$ ) で表される分子量分布は 16.4 であった。得られたトナー粒子 100 部に対して、コロイダルシリカ (日本アエロジル社製、R972) 1 部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電荷像現像用トナーを得た。

##### 【0139】—静電荷像現像剤の作製—

実施例 1 と同様にして二成分系の静電荷像現像剤を作製し、この静電荷像現像剤について、実施例 1 と同様にして画像形成を行い、画質の評価を行った。

#### 【0140】 (実施例 7)

##### ＜凝集工程＞

##### —凝集粒子の調製—

樹脂粒子分散液 (1) . . . . . 280 部  
樹脂粒子分散液 (3) . . . . . 25 部  
着色剤分散液 (2) . . . . . 40 部  
離型剤分散液 (1) . . . . . 70 部  
離型剤分散液 (比較) . . . . . 30 部  
カチオン性界面活性剤 . . . . . 3 部 (花王社製：サニゾール B50)

イオン交換水 . . . . . 300 部

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー (IKA 社製：ウルトラタラックス T50) を用いて分散した後、加熱用オイルバス中で  $45^\circ\text{C}$  まで加熱した。 $45^\circ\text{C}$  で 30 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると平均粒径が約  $4.8 \mu\text{m}$  である凝集粒子が形成されていることが確認された。

#### 【0141】＜付着工程＞

##### —付着粒子の調製—

この凝集粒子分散液中に、樹脂微粒子分散液としての樹脂粒子分散液 (1) を緩やかに 70 部追加し、さらに加

熱用オイルバスの温度を上げて  $52^\circ\text{C}$  で 1 時間保持した。光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約  $5.0 \mu\text{m}$  である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0142】＜融合工程＞ここにアニオン性界面活性剤 (第一工業製薬社製：ネオゲン SC) 5 部を追加した後、攪拌を継続しながら  $95^\circ\text{C}$  まで加熱し、5 時間保持した。その後、 $5^\circ\text{C}/\text{分}$  の割合で室温まで冷却した後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、真空乾燥機を用いて  $40^\circ\text{C}$  で 10 時間乾燥させることによりトナー粒子を得た。

【0143】＜評価＞得られたトナー粒子の平均粒径は、 $5.2 \mu\text{m}$  であった。また、重量平均分子量 ( $M_w$ ) は 34000 であり、数平均分子量 ( $M_n$ ) は 4400 であり、重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) との比 ( $M_w/M_n$ ) で表される分子量分布は 7.8 であった。得られたトナー粒子 100 部に対して、コロイダルシリカ (日本アエロジル社製、R972) 1 部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電荷像現像用トナーを得た。

##### 【0144】—静電荷像現像剤の作製—

実施例 1 と同様にして二成分系の静電荷像現像剤を作製し、この静電荷像現像剤について、実施例 1 と同様にして画像形成を行い、画質の評価を行った。

#### 【0145】 (実施例 8)

##### ＜凝集工程＞

##### —凝集粒子の調製—

樹脂粒子分散液 (1) . . . . . 260 部  
樹脂粒子分散液 (3) . . . . . 25 部  
着色剤分散液 (2) . . . . . 40 部  
離型剤分散液 (5) . . . . . 70 部  
カチオン性界面活性剤 . . . . . 12 部 (ライオン社製：アーカード 12-33)  
イオン交換水 . . . . . 300 部

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー (IKA 社製：ウルトラタラックス T50) を用いて分散した後、加熱用オイルバス中で  $49^\circ\text{C}$  まで加熱した。 $49^\circ\text{C}$  で 30 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると平均粒径が約  $4.9 \mu\text{m}$  である凝集粒子が形成されていることが確認された。

#### 【0146】＜付着工程＞

##### —付着粒子の調製—

この凝集粒子分散液中に、樹脂微粒子分散液としての樹脂粒子分散液 (2) を緩やかに 50 部追加し、さらに加熱用オイルバスの温度を上げて  $52^\circ\text{C}$  で 1 時間保持した。光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約  $5.5 \mu\text{m}$  である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0147】＜融合工程＞ここにカチオン性界面活性剤 (ライオン社製：アーカード 12-33) 15 部を追加した後、攪拌を継続しながら  $95^\circ\text{C}$  まで加熱し、5 時間保持した。その後、 $5^\circ\text{C}/\text{分}$  の割合で室温まで冷却した

後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、真空乾燥機を用いて40℃で10時間乾燥させることによりトナー粒子を得た。

【0148】＜評価＞得られたトナー粒子の平均粒径は、5.2μmであった。また、重量平均分子量(Mw)は69000であり、数平均分子量(Mn)は6300であり、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)で表される分子量分布は10.9であった。得られたトナー粒子100部に対して、コロイダルシリカ(日本アエロジル社製、R972)1部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電荷像現像用トナーを得た。

#### 【0149】－静電荷像現像剤の作製－

実施例1と同様にして二成分系の静電荷像現像剤を作製し、この静電荷像現像剤について、実施例1と同様にして画像形成を行い、画質の評価を行った。

#### 【0150】(比較例1)

##### ＜凝集工程＞

##### －凝集粒子の調製－

樹脂粒子分散液(1) . . . . . 250部  
樹脂粒子分散液(3) . . . . . 15部  
着色剤分散液(2) . . . . . 40部  
離型剤分散液(比較) . . . . . 40部  
カチオン性界面活性剤 . . . . . 5部(花王社製：サニゾールB50)

イオン交換水 . . . . . 300部

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー(IKA社製：ウルトラタラックスT50)を用いて分散した後、加熱用オイルバス中で49℃まで加熱した。49℃で20分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると平均粒径が約5.0μmである凝集粒子が形成されていることが確認された。

#### 【0151】＜付着工程＞

##### －付着粒子の調製－

この凝集粒子分散液中に、樹脂微粒子分散液としての樹脂粒子分散液(1)を緩やかに70部追加し、さらに加熱用オイルバスの温度を上げて50℃で1時間保持した。光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約5.4μmである凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0152】＜融合工程＞ここにアニオン性界面活性剤(第一工業製薬社製：ネオゲンSC)7部を追加した後、攪拌を継続しながら97℃まで加熱し、5時間保持した。その後、20℃/分の割合で室温まで冷却した後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、真空乾燥機を用いて40℃で10時間乾燥させることによりトナー粒子を得た。

【0153】＜評価＞得られたトナー粒子の平均粒径は、5.7μmであった。また、重量平均分子量(Mw)は28000であり、数平均分子量(Mn)は4400であり、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量

(Mn)との比(Mw/Mn)で表される分子量分布は6.3であった。得られたトナー粒子100部に対して、コロイダルシリカ(日本アエロジル社製、R972)1部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電荷像現像用トナーを得た。

#### 【0154】－静電荷像現像剤の作製－

実施例1と同様にして二成分系の静電荷像現像剤を作製し、この静電荷像現像剤について、実施例1と同様にして画像形成を行い、画質の評価を行った。

10 【0155】(比較例2)比較例1において、融合工程における冷却前に、融合粒子が分散する液を100部分取し、これを0.2℃/分の割合で室温まで冷却した後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、真空乾燥機を用いて40℃で10時間乾燥させることによりトナー粒子を得た。

＜評価＞得られたトナー粒子の平均粒径は、5.8μmであった。また、重量平均分子量(Mw)は58000であり、数平均分子量(Mn)は5200であり、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)で表される分子量分布は11.2であった。得られたトナー粒子100部に対して、コロイダルシリカ(日本アエロジル社製、R972)1部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電荷像現像用トナーを得た。

#### 【0156】－静電荷像現像剤の作製－

実施例1と同様にして二成分系の静電荷像現像剤を作製し、この静電荷像現像剤について、実施例1と同様にして画像形成を行い、画質の評価を行った。

#### 【0157】(比較例3)

##### ＜凝集工程＞

##### －凝集粒子の調製－

樹脂粒子分散液(4) . . . . . 200部  
着色剤分散液(1) . . . . . 40部  
離型剤分散液(比較) . . . . . 150部  
カチオン性界面活性剤 . . . . . 5部(花王社製：サニゾールB50)

イオン交換水 . . . . . 300部

40 以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー(IKA社製：ウルトラタラックスT50)を用いて分散した後、加熱用オイルバス中で52℃まで加熱した。52℃で20分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると平均粒径が約5.5μmである凝集粒子が形成されていることが確認された。

#### 【0158】＜付着工程＞

##### －付着粒子の調製－

この凝集粒子分散液中に、樹脂微粒子分散液としての樹脂粒子分散液(1)を緩やかに60部追加し、さらに加熱用オイルバスの温度を上げて54℃で1時間保持した。光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約5.6μmである凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0159】＜融合工程＞ここにアニオン性界面活性剤（第一工業製薬社製：ネオゲンSC）7部を追加した後、攪拌を継続しながら97℃まで加熱し、5時間保持した。その後、20℃/分の割合で室温まで冷却した後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、真空乾燥機を用いて40℃で10時間乾燥させることによりトナー粒子を得た。

【0160】＜評価＞得られたトナー粒子の平均粒径は、5.7μmであった。また、重量平均分子量（Mw）は25000であり、数平均分子量（Mn）は7400であり、重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）との比（Mw/Mn）で表される分子量分布は3.4であった。得られたトナー粒子100部に対して、コロイダルシリカ（日本アエロジル社製、R972）1部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電荷像現像用トナーを得た。

【0161】－静電荷像現像剤の作製－  
実施例1と同様にして二成分系の静電荷像現像剤を作製し、この静電荷像現像剤について、実施例1と同様にし

て画像形成を行い、画質の評価を行った。

【0162】（比較例4）

＜凝集工程＞

－凝集粒子の調製－

樹脂粒子分散液（1）・・・・・・264部  
着色剤分散液（2）・・・・・・40部  
離型剤分散液（1）・・・・・・100部  
カチオン性界面活性剤・・・・・・2部（花王社製：サニゾールB50）

イオン交換水・・・・・・300部

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー（IKA社製：ウルトラタラックスT50）を用いて分散した後、加熱用オイルバス中で47℃まで加熱した。47℃で30分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると平均粒径が約5.0μmである凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0163】＜付着工程＞

－付着粒子の調製－

この凝集粒子分散液中に、樹脂微粒子分散液としての樹

脂粒子分散液（1）を緩やかに50部追加し、さらに加熱用オイルバスの温度を上げて48℃で1時間保持した。光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約5.3μmである凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0164】＜融合工程＞ここにアニオン性界面活性剤（第一工業製薬社製：ネオゲンSC）6部を追加した後、攪拌を継続しながら94℃まで加熱し、5時間保持した。その後、10℃/分の割合で室温まで冷却した後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子を得た。

【0165】＜評価＞得られたトナー粒子の平均粒径は、5.5μmであった。また、重量平均分子量（Mw）は17000であり、数平均分子量（Mn）は4100であり、重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）との比（Mw/Mn）で表される分子量分布は4.1であった。得られたトナー粒子100部に対して、コロイダルシリカ（日本アエロジル社製、R972）1部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電荷像現像用トナーを得た。

【0166】－静電荷像現像剤の作製－

実施例1と同様にして二成分系の静電荷像現像剤を作製し、この静電荷像現像剤について、実施例1と同様にし

て画像形成を行い、画質の評価を行った。  
【0167】（実施例9）実施例8において、融合工程における冷却前の融合粒子の分散液を分取し、これを3つに分け（サンプルA、B、C）、それぞれ3℃/分（サンプルA）、8℃/分（サンプルB）、25℃/分（サンプルC）の割合で室温まで冷却した後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、真空乾燥機を用いて40℃で10時間乾燥させることによりトナー粒子を得た。得られたトナー粒子のガラス転移点は、サンプルAでは54℃であり、サンプルBでは56℃であり、サンプルCでは59℃であり、離型剤の融点上昇によると考えられるトナーのガラス転移点の上昇が観られた。

【0168】

【表1】

	定着面質	背景部よごれ	発色性	透明性
実施例1	良好	良好	良好	良好
実施例2	良好	良好	良好	良好
実施例3	良好	良好	良好	良好
実施例4	良好	良好	-	-
実施例5	良好	良好	-	-
実施例6	良好	良好	良好	良好
実施例7	良好	良好	良好	良好
実施例8	良好	良好	良好	良好
比較例1	オフセット発生	地かぶり発生	ややぼめ	濁りあり
比較例2	ややオフセットあり	良好	ややぼめ	やや濁りあり
比較例3	オフセット発生	オフセット発生	-	-
比較例4	オフセット発生	オフセット発生	良好	良好

【0169】表1に示す結果から以下のことが明らかである。即ち、実施例1～8の静電荷像現像用トナーを含む静電荷像現像剤は、比較例1～4の静電荷像現像用トナーを含む静電荷像現像剤に比べて、耐オフセット性に優れ、地被りが生じ難い。また、カラートナーである実施例1、2、3、6、7及び8の静電荷像現像用トナーを含む静電荷像現像剤は、比較例1及び2の静電荷像現像用トナーを含む静電荷像現像剤に比べて、発色性及び透明性が良好である。

#### 【0170】

【発明の効果】本発明によると、前記従来における様々な問題を解決することができる。また、本発明によると、帯電性、現像性、転写性、定着性、粉体特性、クリーニング性等の諸特性に優れ、特に画像における平滑性、透明性、混色性、発色性に優れた信頼性の高い静電荷像現像用トナー及び該静電荷像現像用トナーを用いた静電荷像現像剤を提供することができる。また、本発明によると、遊離する離型剤量が少なく、トナー表面における離型剤量が少なく、このため遊離する離型剤のトナー粒子表面への付着による帯電不良に起因する地被り等を防止でき、離型剤の光散乱による発色性の減少、透明性の低下を効果的に防止し、特にカラー用途において離型剤の内添量を増加した場合でも高画質の複写像を安定

して形成することができる静電荷像現像用トナー及び該静電荷像現像用トナーを用いた静電荷像現像剤を提供することができる。また、本発明によると、離型剤による樹脂の可塑化に起因するトナーの低粘度化を防止でき、オフセットに強い静電荷像現像用トナー及び該静電荷像現像用トナーを用いた静電荷像現像剤を提供することができる。また、本発明によると、転写効率がよく、トナー消費量が少なく、しかも寿命の長い二成分系の静電荷像現像剤に好適な静電荷像現像用トナーを提供することができる。また、本発明によると、遊離する離型剤の量を著しく低く抑えた状態で前記諸特性に優れた静電荷像現像用トナーを容易にかつ簡便に製造し得る静電荷像現像用トナーの製造方法を提供することができる。また、本発明によると、高画質で信頼性の高いフルカラー画像を容易にかつ簡便に形成することのできる画像形成方法を提供することができる。また、本発明によると、クリーニング機構を有しない、いわゆるクリーナーレスシステムにおいて高画質を得ることができる画像形成方法を提供することができる。また、本発明によると、クリーナーから回収されたトナーを再使用する、いわゆるトナーリサイクルシステムにおいても適性が高く、高画質を得ることができる画像形成方法を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 修二

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 角倉 康夫

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 森尻 久雄  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内

(72)発明者 庄子 毅  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内

(72)発明者 水口 卓裕  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内

(72)発明者 朝長 淳一  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内

(72)発明者 杉山 航一  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内